BEILSTEINS HANDBUCH DER ORGANISCHEN CHEMIE

VIERTE AUFLAGE

ERSTES ERGÄNZUNGSWERK

DIE LITERATUR VON 1910—1919 UMFASSEND

HERAUSGEGEBEN VON DER

DEUTSCHEN CHEMISCHEN GESELLSCHAFT

BEARBEITET VON

FRIEDRICH RICHTER



DRITTER UND VIERTER BAND

ALS ERGÄNZUNG DES DRITTEN UND VIERTEN BANDES DES HAUPTWERKES

Published and distributed in the Public Interest by Authority of the Alien Property Custodian under License No. A-149

Photo-Lithoprint Reproduction

EDWARDS BROTHERS, INC.

PUBLISHERS

ANN ARBOR, MICHIGAN

1944

VERI 'RINGER

Mitarbeiter:

Gertrud Berend
Jakob Bikerman
Gerhard Langer
Rudolf Ostertag
Fritz Radt

Inhalt.

Erste Abteilung.

Acyclische Verbindungen.
(Schluß.)

IV. Carbonsäuren.
(Schluß.)

V. Sulfonsäuren.

A. Monosulfonsäuren.

B. Disulfonsäuren.

C. Trisulfonsäuren.

D. Oxy-sulfonsäuren.

E. Oxo-sulfonsäuren.

F. Sulfonsäuren der Carbonsäuren.

1. Sulfonsäuren der Monocarbonsäuren.

2. Sulfonsäuren der Oxy-carbonsäuren.

VI. Amine.

A. Monoamine.
(Einwertige Amine.)

VII. Hydroxylamine.

VIII. Hydrazine.

IX. Azo-Verbindungen.

X. Diazo-Verbindungen.

XI. Nitramine, Isonitramine, Nitrosohydroxylamine.

(Verbindungen vom Typus $R\cdot N_2O_2H$.)

XII. Nitrosohydrazine.

XIII. Tetrazene.

(Verbindungen vom Typus $R\cdot NH\cdot N:N\cdot NH_2$.)

XIV. C-Phosphor-Verbindungen.

1. Phosphine.

(Verbindungen vom Typus $R\cdot PH_2$.)

2. Hydroxyphosphine.

(Verbindungen vom Typus $R\cdot PH\cdot OH$ bezw. $R\cdot PH_2O$.)

3. Phosphinigsäuren.

[Verbindungen vom Typus $R\cdot P^{III}(OH)_2$ bezw. $R\cdot P^{V}H(:O)\cdot OH$.]

4. Phosphinsäuren.

[Verbindungen vom Typus $R\cdot P(OH)_4$ bezw. $R\cdot PO(OH)_2$.]

XV. C-Arsen-Verbindungen.

1. Arsine.
(Verbindungen vom Typus $R \cdot AsH_2$.)

2. Hydroxyarsine.
[Verbindungen vom Typus $R \cdot As^{III}H \cdot OH$ bezw. $R \cdot As^{V}H_2O$ bezw. $R \cdot As^{V}H_2(OH)_2$.]

3. Arsinigsäuren.
[Verbindungen vom Typus $R \cdot As^{III}(OH)_2$ bezw. $R \cdot As^{V}H(OH)_3$ bezw. $R \cdot As^{V}H(:O)(OH)$.]

4. Arsinsäuren.
[Verbindungen vom Typus $R \cdot As(OH)_4$ bezw. $R \cdot As(:O)(OH)_2$.]

5. Arsenanaloga von Hydrazinen.
(Verbindungen vom Typus $R \cdot AsH \cdot AsH_2$.)

XVI. C-Antimon-Verbindungen.

XVII. C-Wismut-Verbindungen.

XVIII. C-Silicium-Verbindungen.

1. Abkömmlinge des Monosilans SiH_4, Verbindungen, die vom Typus $R \cdot SiH_3$ ableitbar sind.

2. Abkömmlinge des Monosilanols $SiH_3 \cdot OH$, Verbindungen, die vom Typus $R \cdot SiH_2 \cdot OH$ ableitbar sind.

3. Abkömmlinge des Monosilandiols $SiH_2(OH)_2$, Verbindungen, die vom Typus $R \cdot SiH(OH)_2$ ableitbar sind.

4. Abkömmlinge der Monosilansäure $HSiO \cdot OH$, Verbindungen vom Typus $R \cdot SiO \cdot OH$ bezw. $R \cdot Si(OH)_3$.

5. Abkömmlinge des Disilans $H_3Si \cdot SiH_3$, Verbindungen die vom Typus $R \cdot SiH_2 \cdot SiH_3$ ableitbar sind.

XIX. C-Zinn-Verbindungen.

XX. C-Blei-Verbindungen.

XXI. C-Magnesium-Verbindungen.

XXII. C-Zink-Verbindungen.

Zeittafel der wichtigsten Literatur-Quellen.

Jahr	A.	A. ch.	Am.	Am. Soc.	Ann. Phys.	Ar. Pth.	Ar.	B.	Biochem. J.	Bio. Z.	Bl.
1910	372—377	[8] 19—21	43—44	32	[4] 31—33	62—63	248	43		23—29	[4] 7
1911	378—385	22—24	45—46	33	34—36	64—66	249	44		30—37	9
1912	386—394	25—27	47—48	34	37—39	67—70	250	45		38—47	11
1913	395—402	28—30	49—50	35	40—42	71—74	251	46	7	48—57	13
1914	403—406	[9] 1—2		36	43—45	75—77	252	47	8	58—67	15
1915	407—410	3—4		37	46—48	78	253	48	9	68—71	17
1916	411	5—6		38	49—51	79	254	49	10	72—77	19
1917	412—413	7—8		39	52—54	80—81	255	50	11	78—84	21
1918	414—417	9—10		40	55—57	82—83	256	51	12	85—92	23
1919	418—419	11—12		41	58—60	84	257	52	13	93—100	25
1920	420—421	13—14		42	61—63	85—88	258	53	14	101—112	27
1921	422—425	15—16		43	64—66	89—91	259	54	15	113—126	29
1922	426—429	17—18		44	67—69	92—95	260	55	16	127—133	31
1923	430—434	19—20		45	70—72	96—100	261	56	17	134—143	33
1924	435—440	[10] 1—2		46	73—75	101—104	1924	57	18	144—154	35
1925	441—445	3—4		47	76—78	105—110	1925	58	19	155—166	37
1926	446—450	5—6		48	79—81	111—118	1926	59	20	167—179	39
1927	451—458	7—8		49	82—84	119—126	1927	60	21	180—191	41

Jahr	Chem. N.	Ch. I.	Ch. Z.	C. r.	Fr.	G.	H.	Helv.	J. biol. Chem.	J. Chim. phys.	J. phys. Chem.	J. pr.	M.	P.C.H.
1910	101—102	33	34	150—151	49	40	64—70		8	8	14	[2] 81—82	31	51
1911	103—104	34	35	152—153	50	41	71—76		9—10	9	15	83—84	32	52
1912	105—106	35	36	154—155	51	42	77—82		11—13	10	16	85—86	33	53
1913	107—108	36	37	156—157	52	43	83—88		14—16	11	17	87—88	34	54
1914	109—110	37	38	158—159	53	44	89—93		17—19	12	18	89—90	35	55
1915	111—112	38	39	160—161	54	45	94—96		20—23	13	19	91—92	36	56
1916	113—114	39	40	162—163	55	46	97—98		24—28	14	20	93—94	37	57
1917	115—116	40	41	164—165	56	47	99—100		29—32	15	21	95—96	38	58

Jahr	Chem. N.	Ch. I.	Ch. Z.	C. r.	Fr.	G.	H.	Helv.	J. biol. Chem.	J. Chim. phys.	J. phys. Chem.	J. pr.	M.	P.C.H.
1918	117	41	42	166—167	57	48	101—103	1	33—36	16	22	97—98	39	59
1919	118—119	42	43	168—169	58	49	104—108	2	37—40	17	23	99	40	60
1920	120—121	43	44	170—171	59	50	109—111	3	41—45	18	24	100	41	61
1921	122—123	44	45	172—173	60	51	112—117	4	46—49	19	25	101—103	42	62
1922	124—125	45	46	174—175	61	52	118—123	5	50—54	} 20	26	104—105	43	63
1923	126—127	46	47	176—177	62—63	53	124—131	6	55—58		27	106	44	64
1924	128—129	47	48	178—179	64—65	54	132—141	7	59—62	21	28	107—108	45	65
1925	130—131	48	49	180—181	66—67	55	142—150	8	63—66	22	29	109—111	46	66
1926	132—133	49	50	182—183	68—69	56	151—161	9	67—71	23	30	112—114	47	67
1927	134—135	50	51	184—185	70—72	57	162—172	10	72—74	24	31	115—117	48	68

Jahr	Ph. Ch.	R.	R. A. L.	Soc.	Z. anorg. Ch.	Z. ang. Ch.	Z. El. Ch.	Z. Kr.	Ж.
1910	70—74	29	[5] 19	97	65—68	23	16	47	42
1911	75—77	30	20	99	69—72	24	17	48—49	43
1912	78—80	31	21	101	73—78	25	18	50	44
1913	81—85	32	22	103	79—83	26	19	51—52	45
1914	86—88	33	23	105	84—89	27	20	53	46
1915	89—90	34	24	107	90—93	28	21	54	47
1916	91	35	25	109	94—98	29	22		48
1917		36	26	111	99—101	30	23	55	49
1918	92	37	27	113	102—104	31	24		
1919	93	38	28	115	105—108	32	25		
1920	94—96	39	29	117	109—114	33	26		50—52
1921	97—99	40	30	119	115—119	34	27	56	53
1922	100—102	41	31	121	120—125	35	28	57	54—55
1923	103—107	42	32	123	126—131	36	29	58—59	
1924	108—113	43	33	125	132—141	37	30	60—61	
1925	114—118	44	[6] 1—2	127	142—149	38	31	62	56—57
1926	119—124	45	3—4	1926	150—158	39	32	63—64	58
1927	125—130	46	5—6	1927	159—167	40	33	65	59

Verzeichnis der Abkürzungen für Literatur-Quellen.

(Die mit * bezeichneten Journale sind vollständig nach dem Original bearbeitet.)

Abkürzung	Titel
**A.*	LIEBIGs Annalen der Chemie
**A. ch.*	Annales de Chimie et de Physique (seit 1914 geteilt in: Annales de Chimie und Annales de Physique)
Akad. Amsterdam Versl.	Koninkl. Akad. van Wetenschappen te Amsterdam; Verslag van de gewone vergaderingen der wis- en natuurkundige afdeeling.
**Am.*	American Chemical Journal
**Am. Soc.*	Journal of the American Chemical Society
**Ann. Phys.*	Annalen der Physik (WIEN und PLANCK)
**Ann. Physique*	Annales de Physique
**Ar.*	Archiv der Pharmazie
**Ar. Pth.*	Archiv für experimentelle Pathologie und Pharmakologie
**B.*	Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft
Biochem. J.	Biochemical Journal
**Bio. Z.*	Biochemische Zeitschrift
**Bl.*	Bulletin de la Société Chimique de France
C.	Chemisches Zentralblatt
**Chem. N.*	Chemical News
**Ch. I.*	Chemische Industrie
**Ch. Z.*	Chemiker-Zeitung
**C. r.*	Comptes rendus de l'Académie des Sciences
**D. R. P.*	Patentschrift des Deutschen Reiches
El. Ch. Z.	Elektrochemische Zeitschrift
**Fr.*	Zeitschrift für analytische Chemie (FRESENIUS)
Frdl.	FRIEDLÄNDERs Fortschritte der Teerfarbenfabrikation (Berlin, JULIUS SPRINGER)
**G.*	Gazzetta Chimica Italiana
Gildem.-Hoffm.	E. GILDEMEISTER, FR. HOFFMANN, Die ätherischen Öle. 2. Aufl. von E. GILDEMEISTER. 3 Bände. Miltitz bei Leipzig (1910—1916). 3. Aufl. Bd. I u. II von E. GILDEMEISTER. Miltitz (1928—1929)
Groth, Ch. Kr.	P. GROTH, Chemische Krystallographie. 5 Teile. Leipzig (1906—1919)
**H.*	Zeitschrift für physiologische Chemie (HOPPE-SEYLER)
**Helv.*	Helvetica Chimica Acta
J.	Jahresbericht über die Fortschritte der Chemie
**J. biol. Chem.*	Journal of Biological Chemistry
**J. Chim. phys.*	Journal de Chimie physique
**J. phys. Chem.*	Journal of Physical Chemistry
**J. pr.*	Journal für praktische Chemie
**L. V. St.*	Landwirtschaftliche Versuchsstationen
**M.*	Monatshefte für Chemie
Öf. Fi.	Öfversigt af Finska Vetenskaps-Societetens Förhandlingar
Öf. Sv.	Öfversigt af Kongl. (Svenska) Vetenskaps-Akademiens Förhandlingar
**P. C. H.*	Pharmazeutische Zentralhalle
Pr. chem. Soc.	Proceedings of the Chemical Society
Pr. Roy. Soc.	Proceedings of the Royal Society (London)
**Ph. Ch.*	Zeitschrift für physikalische Chemie
**R.*	Recueil des travaux chimiques des Pays-Bas
**R. A. L.*	Atti della Reale Accademia dei Lincei (Rendiconti)
Schultz, Tab.	G. SCHULTZ, Farbstofftabellen. 6. Aufl. Berlin (1923)
**Soc.*	Journal of the Chemical Society of London
**Z. ang. Ch.*	Zeitschrift für angewandte Chemie
**Z. anorg. Ch.*	Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie
**Z. Biol.*	Zeitschrift für Biologie
**Z. El. Ch.*	Zeitschrift für Elektrochemie
**Z. Kr.*	Zeitschrift für Krystallographie und Mineralogie
**Ж.*	Journal der Russischen Physikalisch-chemischen Gesellschaft

Zusammenstellung der Zeichen für Maßeinheiten.

m, cm, mm = Meter, Zentimeter, Millimeter.
m^2, cm^2, mm^2 = Quadratmeter, Quadratzentimeter, Quadratmillimeter.
m^3, cm^3, mm^3 = Kubikmeter, Kubikzentimeter, Kubikmillimeter.
t, kg, g, mg = Tonne, Kilogramm, Gramm, Milligramm.
Mol = Gramm-Molekül (Mol.-Gew. in Gramm).
l = Liter.
h = Stunde.
min = Minute.
sec = Sekunde.
grad = Grad.
° = Celsiusgrad.
° absol. = Grad der absoluten Skala.
cal = Grammcalorie (kleine Calorie).
kcal = Kilogrammcalorie (große Calorie).
Atm. = 760 mm Hg.
dyn = gcm/sec^2.
megadyn = 10^6 dyn.
bar = dyn/cm^2.
megabar = 10^6 bar.
Å = 10^{-7} mm.
mμ = 10^{-6} mm.
μ = 10^{-3} mm.
Amp. = Ampère.
Milliamp. = Milliampère.
Amp.-h = Ampère-Stunde.
W = Watt.
kW = Kilowatt.
Wh = Wattstunde.
kWh = Kilowattstunde.
Coul. = Coulomb.
Ω = Ohm.
rez. Ohm = reziproke Ohm.
V = Volt.
Joule = Joule.

Weitere Abkürzungen.

absol.	= absolut	lin.-ang.	= linear-angular
ac.	= alicyclisch	m-	= meta-
äther.	= ätherisch	Min.	= Minute
AGFA	= Aktien-Gesellschaft für Anilinfabrikation	Mol.-Gew.	= Molekulargewicht
akt.	= aktiv	Mol.-Refr.	= Molekularrefraktion
alkal.	= alkalisch	ms-	= meso-
alkoh.	= alkoholisch	n (in Verbindung mit Zahlen)	= Brechungsindex
ang.	= angular	n (in Verbindung mit Namen)	= normal
Anm.	= Anmerkung	o-	= ortho-
ar.	= aromatisch	opt.-akt.	= optisch-aktiv
asymm.	= asymmetrisch	p-	= para-
At.-Gew.	= Atomgewicht	prim.	= primär
Atm.	= Atmosphäre	Prod.	= Produkt
B.	= Bildung	racem.	= racemisch
BASF	= Badische Anilin- und Sodafabrik	s.	= siehe
ber.	= berechnet	s. a.	= siehe auch
bezw.	= beziehungsweise	S.	= Seite
ca.	= circa	sek.	= sekundär
D	= Dichte	s. o.	= siehe oben
D_4^{20}	= Dichte bei 20°, bezogen auf Wasser von 4°	spezif.	= spezifisch
Darst.	= Darstellung	Spl.	= Supplement
Dielektr.-Konst.	= Dielektrizitäts-Konstante	Stde.	= Stunde
E	= Erstarrungspunkt	stdg.	= stündig
Einw.	= Einwirkung	Stdn.	= Stunden
Ergw.	= Ergänzungswerk	s. u.	= siehe unten
F	= Schmelzpunkt	symm.	= symmetrisch
gem.-	= geminus-	Syst. No.	= System-Nummer
Hptw.	= Hauptwerk	Temp.	= Temperatur
inakt.	= inaktiv	tert.	= tertiär
K bezw. k	= elektrolytische Dissoziationskonstante	Tl., Tle., Tln.	= Teil, Teile, Teilen
konz.	= konzentriert	V.	= Vorkommen
korr.	= korrigiert	verd.	= verdünnt
Kp	= Siedepunkt	vgl. a.	= vergleiche auch
Kp_{750}	= Siedepunkt unter 750 mm Druck	vic.-	= vicinal-
lin.	= linear	Vol.	= Volumen
		wäßr.	= wäßrig
		Zers.	= Zersetzung
		%	= Prozent
		%ig	= prozentig

Erklärung der Hinweise auf das Hauptwerk.

1. Die in *Klammern gesetzten, kursiv gedruckten Zahlen* hinter den Namen von Verbindungen geben die Seite an, auf der die gleiche Verbindung im entsprechenden Bande des Hauptwerkes zu finden ist.

2. Findet man im Text eine *geschweifte Klammer* {...}, so bedeutet dies, daß die an die Klammer sich unmittelbar anschließenden Angaben nur Ergänzungen zu denselben Sätzen des Hauptwerkes sind, die durch die in der Klammer angeführten Stichworte gekennzeichnet sind.

3. In den *Seitenüberschriften* findet man in fetter Kursivschrift diejenigen Seiten des Hauptwerkes angegeben, zu denen die auf der betreffenden Seite des Ergänzungsbandes befindlichen Ergänzungen gehören.

4. *Berichtigungen* zum Hauptwerk sind in Kursivschrift gesetzt.

ERSTE ABTEILUNG

ACYCLISCHE VERBINDUNGEN

(SCHLUSS)



IV. Carbonsäuren.
(SCHLUSS.)

F. Oxycarbonsäuren.

Über die Bildung von Oxysäuren aus halogensubstituierten Säuren vgl. z. B. LOSSEN, *A.* **300**, 1; **342**, 112; E. FISCHER, ZEMPLÉN, *B.* **42**, 4880; über die Kinetik dieser Reaktionen vgl. z. B. SENTER, *Ph. Ch.* **70**, 511; *Soc.* **95**, 1827; **97**, 346; S., PORTER, *Soc.* **99**, 1049; S., WOOD, *Soc.* **109**, 681; CLARK, *Soc.* **97**, 416; HOLMBERG, *Ph. Ch.* **84**, 451; MADSEN, *Soc.* **103**, 965; DRUSHEL, SIMPSON, *Am. Soc.* **39**, 2453; SIMPSON, *Am. Soc.* **40**, 674. Kinetik der Bildung von Oxysäuren aus ihren Lactonen: JOHANSSON, SEBELIUS, *B.* **51**, 480; **52**, 745. Konduktometrische Titration von Oxysäuren: CALCAGNI, BERNARDINI, *R. A. L.* [5] **20** II, 261, 309; *G.* **43** I, 1. — Über den Nachweis von Oxysäuren vgl. L. ROSENTHALER, Der Nachweis organischer Verbindungen [Stuttgart 1923], S. 335—363. α-Oxysäuren geben mit Mn_2O_3 in Wasser eine braune Färbung, die beim Erhitzen verschwindet (BÖESEKEN, VERKADE, *C.* **1917** I, 850). Bestimmung von Oxysäuren in Fettsäuregemischen mit $CH_3\cdot MgI$: ZEREWITINOW, *Fr.* **52**, 729. Komplexverbindungen von Oxysäuren mit $Be(OH)_2$: CALCAGNI, *R. A. L.* [5] **21** II, 343, 445; *G.* **43** I, 12; mit Borsäure: BÖESEKEN, *R.* **35**, 211; mit MoO_3: RIMBACH, WINTGEN, *Ph. Ch.* **74**, 247; mit $Mn(OH)_2$: TAMM, *Ph. Ch.* **74**, 496; mit Mn_2O_3: BÖESEKEN, VERKADE, *C.* **1917** I, 850.

Geschwindigkeit der Hydrolyse von Acetoxycarbonsäuren $R\cdot CH(O\cdot CO\cdot CH_3)\cdot CO_2H \rightarrow R\cdot CH(OH)\cdot CO_2H + CH_3\cdot CO_2H$: ANSCHÜTZ, MOTSCHMANN, *A.* **392**, 100; HOLMBERG, *B.* **45**, 2997; *Ph. Ch.* **84**, 453; SENTER, WARD, *Soc.* **101**, 2538.

Über die Zersetzung der Azide von α-Oxysäuren bei Einw. von Wasser oder Alkohol vgl. CURTIUS, *J. pr.* [2] **94**, 282.

1. Oxycarbonsäuren mit drei Sauerstoffatomen.

a) Oxycarbonsäuren $C_nH_{2n}O_3$.

1. Kohlensäure $CH_2O_3 = HO\cdot CO\cdot OH$. Über Kohlensäure, ihre Salze und ihr Anhydrid s. die Handbücher der anorganischen Chemie.

Ester der Kohlensäure.

Dimethylcarbonat, Kohlensäuredimethylester $C_3H_6O_3 = CO(O\cdot CH_3)_2$ *(S. 4)*. *B.* Neben Chlorameisensäuremethylester aus Methylalkohol und Phosgen bis zu 25%; findet sich daher im technischen Chlorameisensäuremethylester (GRIGNARD, RIVAT, URBAIN, *C. r.* **169**, 1143; *A. ch.* [9] **13**, 230). — *Darst.* Durch Kochen von Chlorameisensäuremethylester mit Methanol (HOOD, MURDOCK, *J. phys. Chem.* **23**, 508). — Kp_{762}: 90,2—90,3°; D_4^{20}: 1,0702; n_α^{20}: 1,36714; n_D^{20}: 1,36880; n_β^{20}: 1,37289; n_γ^{20}: 1,37602 (KARVONEN, *Ann. Acad. Sci. Fenn.* [A] **10**, No. 6, S. 10; *C.* **1919** III, 811). Absorption von Röntgenstrahlen: AURÉN, *C.* **1919** I, 795. — Dimethylcarbonat entwickelt im ultravioletten Licht ein Gas, welches 24,5 Vol.-% CO, 42 Vol.-% CO_2 und 33,5 Vol.-% brennbare Gase (hauptsächlich Methan) enthält (BERTHELOT, GAUDECHON, *C. r.* **153**, 385). Kinetik der Verseifung in alkalischer Lösung: SKRABAL, *M.* **38**, 311. Beim Einleiten von Chlor bei Gegenwart von Knochenkohle in Dimethylcarbonat bei 60° entsteht Chlordimethylcarbonat (S. 4), bei Gegenwart von Knochenkohle und PCl_5 vorwiegend eine Verbindung vom Siedepunkt 173—178° (Dichlordimethylcarbonat?); bei Gegenwart von Stahlspänen bilden sich $COCl_2$ und Formaldehyd (HOOD, MURDOCK, *J. phys. Chem.* **23**, 508). Beim Einleiten von Chlor in technischen, dimethylcarbonathaltigen Chlorameisensäuremethylester am Licht entstehen aus dem Dimethylcarbonat Chlordimethylcarbonat, Kohlensäure-chlormethylester-dichlormethylester, Tetrachlordimethylcarbonat (S. 4) und Hexachlordimethylcarbonat (GRIGNARD, RIVAT, URBAIN, *C. r.* **169**, 1145; *A. ch.* [9] **13**, 232; vgl. auch H., M., *J. phys. Chem.* **23**, 509; HENTSCHEL, *J. pr.* [2] **36**, 111, 212, 305, 479).

Dimethylcarbonat entwickelt mit Diphenylketen bei 131° geringe Mengen CO_2 (STAUDINGER, KON, *A.* 384, 88). — $2C_3H_6O_3 + NaI + AgI + 2H_2O$. Krystalle (MARSH, *Soc.* 105, 2370). — $C_3H_6O_3 + KI + AgI + H_2O$. Fast farblose Krystalle (M.). — $2C_3H_6O_3 + NH_4HgI_3 + H_2O$. Krystalle; verwittert an der Luft (M.). — $C_3H_6O_3 + NaHgI_3 + H_2O$. Krystalline Masse; sehr leicht löslich (M.). — $3C_3H_6O_3 + KHgI_3 + H_2O$. Verliert an der Luft $C_3H_6O_3$, hält bei 100° noch $1C_3H_6O_3$ fest, verliert Wasser und Ester völlig erst bei 160° (M.). — $2C_3H_6O_3 + RbHgI_3 + H_2O$. Krystallpulver. Verliert bei 100° Wasser und Ester (M.).

Tetrachlordimethylcarbonat $C_3H_2O_3Cl_4$. Beim Chlorieren von dimethylcarbonathaltigem Chlorameisensäuremethylester erhielten GRIGNARD, RIVAT, URBAIN (*C. r.* 169, 1146; *A. ch.* [9] 13, 259) zwei Fraktionen (Kp_{18}: 83° bezw. Kp_{20}: 93—94°), die die gleiche Zusammensetzung $C_3H_2O_3Cl_4$, aber etwas verschiedene physikalische Konstanten aufwiesen; bei Hydrolyse wurde in beiden Fällen als Hauptprodukt CO gewonnen, woraus KLING, FLORENTIN und JACOB (*A. ch.* [9] 14, 211) folgern, daß die beiden Fraktionen im wesentlichen aus symm. Tetrachlordimethylcarbonat bestanden.

Diäthylcarbonat, Kohlensäurediäthylester $C_5H_{10}O_3 = CO(O\cdot C_2H_5)_2$ (*S. 5*). *B.* Entsteht in geringer Menge, wenn Malonester mit seiner Natriumverbindung auf 135—140° erhitzt wird (LEUCHS, SIMION, *B.* 44, 1878; vgl. L., GESERICK, *B.* 41, 4175). Entsteht als Nebenprodukt beim Erhitzen von Urethan mit Aluminium auf 160—180° (BASF, D.R.P. 287601; *C.* 1915 II, 992; *Frdl.* 12, 124). Aus Kohlensäure-diäthylester-imid bei längerem Aufbewahren im zugeschmolzenen Gefäß und beim Kochen mit Wasser (HOUBEN, SCHMIDT, *B.* 46, 2454, 2456). Beim Kochen von Äthyl-[β-diäthylamino-äthyl]-carbonat unter gewöhnlichem Druck, neben anderen Produkten (EINHORN, ROTHLAUF, *A.* 382, 263). — *Darst.* Man setzt zu 1 Mol gepulvertem KCN in absol. Alkohol allmählich ein Gemisch von 1 Mol Chlorameisensäureäthylester und dem gleichen Volumen absol. Alkohol zu und erwärmt 1 Stunde auf dem Wasserbad; Ausbeute ca. 50% der Theorie (DRUSHEL, KNAPP, *C.* 1916 I, 144). — Kp_{759}: 126,0—126,1°; D_4^{20}: 0,9751; n_α^{20}: 1,38276; n_D^{20}: 1,38456; n_β^{20}: 1,38890; n_γ^{20}: 1,39249 (KARVONEN, *Ann. Acad. Sci. Fenn.* [A] 10, No. 6, S. 11; *C.* 1919 III, 811). Oberflächenspannung bei 20,0°: 26,31 dyn/cm (HARKINS, BROWN, DAVIES, *Am. Soc.* 39, 357). Absorptionsspektrum in Alkohol: PURVIS, JONES, TASKER, *Soc.* 97, 2290. Elektrische Doppelbrechung: LEISER, *Abh. Dtsch. Bunsen-Ges.* No. 4 [1910], S. 70. Magnetische Susceptibilität: PASCAL, *Bl.* [4] 11, 115. Oberflächenspannung an der Grenze gegen Wasser: HARKINS, BROWN, DAVIES, *Am. Soc.* 39, 357. — Kinetik der Verseifung in alkal. Lösung: SKRABAL, *M.* 38, 313. Gibt mit Hydrazinhydrat bei Zimmertemperatur Hydrazincarbonsäureäthylester (DIELS, *B.* 47, 2186). Mit der Natriumverbindung des Benzylcyanids in Äther entsteht Phenylmalonsäureäthylester-nitril (HESSLER, *Am.* 32, 120; BODROUX, *C. r.* 151, 1358; *Bl.* [4] 9, 652). Mit Diguanid in siedendem Alkohol entsteht Ammelin (Syst. No. 3889) (RACKMANN, *A.* 376, 179). — $2C_5H_{10}O_3 + SnCl_4$. Blättchen. Wird durch Feuchtigkeit rasch zersetzt (PFEIFFER, HALPERIN, *Z. anorg. Ch.* 87, 341). — $C_5H_{10}O_3 + SnBr_4$. Krystalle; leicht zerfließlich und zersetzlich, auch in trockner Atmosphäre (PF., H.).

Tetraäthylorthocarbonat, Orthokohlensäuretetraäthylester $C_9H_{20}O_4 = C(O\cdot C_2H_5)_4$ (*S. 5*). Krystallisiert in flüssiger Luft tetragonal, pseudoregulär (WAHL, *C.* 1914 I, 21; *Ph. Ch.* 88, 147). Wird leicht in glasigem Zustande erhalten.

Carbäthoxy-Derivat des 2.2.4-Trimethyl-penten-(3)-ols-(3) $C_{11}H_{20}O_3 = (CH_3)_3C\cdot C(O\cdot CO_2\cdot C_2H_5):C(CH_3)_2$. *B.* Aus der Natriumverbindung des Pentamethylacetons und Chlorameisensäureäthylester (HALLER, BAUER, *C. r.* 152, 556). — Flüssigkeit von sehr durchdringendem Geruch. $Kp_{12,5}$: 89—90°. Wird durch alkoh. Natronlauge unter Bildung von Pentamethylaceton gespalten.

Kohlensäureester des Glycerins, Glycerincarbonat. Ein (wohl heterocyclischer) Ester $C_4H_6O_4$ wurde aus Glycerin und Diphenylcarbonat bei 140° sowie aus Glycerin und Phosgen in Aceton in Gegenwart von Pyridin erhalten (Chem. Fabr. SCHEUBLE & HOCHSTETTER, D.R.P. 252758; *C.* 1912 II, 1756; *Frdl.* 11, 1138). — Krystallinisch. F: 148°. Unlöslich in Äther, Benzol, schwer löslich in Alkohol, löslich in heißem Wasser, sehr leicht löslich in heißem Eisessig, Pyridin. — Wird von heißem Wasser verseift. Zersetzt sich beim Erhitzen über den Schmelzpunkt.

Chlordimethylcarbonat, Methyl-chlormethyl-carbonat, Kohlensäure-methylester-chlormethylester $C_3H_5O_3Cl = CH_3\cdot O\cdot CO\cdot O\cdot CH_2Cl$. *B.* Bei vorsichtiger Chlorierung von technischem (dimethylcarbonathaltigem) Chlorameisensäuremethylester (aus dem darin enthaltenen Dimethylcarbonat) im diffusen Licht (GRIGNARD, RIVAT, URBAIN, *C. r.* 169, 1145; *A. ch.* [9] 13, 252). Aus Dimethylcarbonat und Chlor bei 60° in Gegenwart von Knochenkohle (HOOD, MURDOCK, *J. phys. Chem.* 23, 509). — Kp_{760}: 138°; $D^{20,5}$: 1,297; n_D^{20}: 1,4116 (G., R., U.).

Methyl-dichlormethyl-carbonat, Kohlensäure-methylester-dichlormethylester $C_3H_4O_3Cl_2 = CH_3\cdot O\cdot CO_2\cdot CHCl_2$. *B.* Aus Chlorameisensäuredichlormethylester und 99%igem

Methanol; Ausbeute 90% (GRIGNARD, RIVAT, URBAIN, *C. r.* **169**, 1145; *A. ch.* [9] **13**, 253). — Flüssigkeit von aromatischem, etwas stechendem Geruch. Kp_{18}: 48—49°. Zersetzt sich bei gewöhnlichem Druck schon unterhalb 150° merklich. D^{17}: 1,412. n_D^{17}: 1,4285. — Bei der alkal. Hydrolyse entstehen unter anderem CO, HCl und wenig Ameisensäure.

Chlormethyl-dichlormethyl-carbonat, Kohlensäure-chlormethylester-dichlormethylester $C_3H_3O_3Cl_3 = CH_2Cl \cdot O \cdot CO_2 \cdot CHCl_2$. Wurde von HENTSCHEL (*J. pr.* [2] **36**, 111, 305) als Verbindung $C_6H_6O_6Cl_6$ bezw. $C_6H_7O_6Cl_5$ (*Hptw. Bd. III, S. 9*) beschrieben. — *B.* Bei der Chlorierung von technischem (dimethylcarbonathaltigem) Chlorameisensäuremethylester (aus dem darin enthaltenen Dimethylcarbonat) im ultravioletten Licht, neben anderen Produkten (GRIGNARD, RIVAT, URBAIN, *C. r.* **169**, 1145; *A. ch.* [9] **13**, 255). — Etwas stechend riechende Flüssigkeit. Kp: 177—179°; Kp_{45}: 96°. D^{18}: 1,553. n_D^{17}: 1,4541. — Liefert bei der alkal. Hydrolyse Formaldehyd, CO, CO_2 und wenig $CHCl_3$. Geht bei weiterer Chlorierung in Kohlensäure-bis-[trichlormethyl]-ester über.

Symm. Tetrachlordimethylcarbonat, Kohlensäure-bis-dichlormethylester $C_3H_2O_3Cl_4 = CO(O \cdot CHCl_2)_2$. Eine Verbindung, der wahrscheinlich diese Konstitution zukommt, s. S. 4.

Kuppelungsprodukt aus Kohlensäure und phosphoriger Säure.

Phosphonameisensäure-triäthylester $C_7H_{15}O_5P = C_2H_5 \cdot O_2C \cdot PO(O \cdot C_2H_5)_2$. *B.* Aus Triäthylphosphit und Chlorameisensäureäthylester (ARBUSOW, DUNIN, Ж. **46**, 296; *C.* **1914** I, 2156; vgl. auch A., D., *B.* **60**, 291). — $Kp_{12,5}$: 138,2°. D_0^0: 1,1422.

Kuppelungsprodukte aus Kohlensäure und Halogenwasserstoffen.

Kohlensäure-methylester-chlorid, Chlorameisensäuremethylester $C_2H_3O_2Cl = ClCO_2 \cdot CH_3$ (*S. 9*). Kp_{767}: 72—73°; D_4^{20}: 1,2231; n_α^{20}: 1,38472; n_D^{20}: 1,38675; n_β^{20}: 1,39170; n_γ^{20}: 1,39575 (KARVONEN, *Ann. Acad. Sci. Fenn.* [A] **10**, No. 4, S. 18; *C.* **1919** III, 808). — Bei gemäßigter Chlorierung am Licht entstehen nicht die Verbindungen $C_6H_7O_6Cl_5$ und $C_4H_3O_4Cl_5$ (*Hptw. Bd. III, S. 9*), sondern vorwiegend Chlorameisensäurechlormethylester, bei längerer Einw. Chlorameisensäuredichlormethylester und schließlich Chlorameisensäuretrichlormethylester (KLING, FLORENTIN, LASSIEUR, SCHMUTZ, *C. r.* **169**, 1047; *A. ch.* [9] **13**, 47; HOOD, MURDOCK, *J. phys. Chem.* **23**, 509). Einfluß von Licht, Wärme und Katalysatoren auf den Verlauf der Chlorierung: GRIGNARD, RIVAT, URBAIN, *C. r.* **169**, 1074; *A. ch.* [9] **13**, 232; H., M.

Verbindung $C_6H_7O_6Cl_5$ (*S. 9*) von HENTSCHEL (*J. pr.* [2] **36**, 111, 305) ist als Kohlensäure-chlormethylester-dichlormethylester (s. o.) erkannt worden (GRIGNARD, RIVAT, URBAIN, *C. r.* **169**, 1145; *A. ch.* [9] **13**, 255; vgl. auch HOOD, MURDOCK, *J. phys. Chem.* **23**, 509, 510).

Verbindung $C_4H_3O_4Cl_5 = CH_2Cl \cdot O \cdot CCl<^{O}_{O}>CCl \cdot O \cdot CHCl_2$(?) (*S. 9*) von HENTSCHEL (*J. pr.* [2] **36**, 104, 212, 470) existiert nicht; HENTSCHELS Produkt bestand wahrscheinlich aus unreinem Chlorameisensäure-chlormethylester (HOOD, MURDOCK, *J. phys. Chem.* **23**, 511) bezw. aus einem Gemisch von Chlorameisensäure-mono- und -dichlormethylester (KLING, FLORENTIN, LASSIEUR, SCHMUTZ, *C. r.* **169**, 1047; *A. ch.* [9] **13**, 46; DELÉPINE, *Bl.* [4] **27**, 41).

Kohlensäure-äthylester-chlorid, Chlorameisensäureäthylester, „Chlorkohlensäureäthylester" $C_3H_5O_2Cl = ClCO_2 \cdot C_2H_5$ (*S. 10*). *B.* Durch Zugeben einer Suspension von $Ca(OH)_2$ in 40%igem Alkohol zu einer Lösung von Phosgen in Chlorameisensäureäthylester (HOCHSTETTER, D.R.P. 282134; *C.* **1915** I, 464; *Frdl.* **12**, 65). — Kp_{760}: 93° (FORSTER, NEWMAN, *Soc.* **97**, 2573); Kp_{768}: 92,6—93,0°; D_4^{20}: 1,1377 (KARVONEN, *Ann. Acad. Sci. Fenn.* [A] **10**, No. 4, S. 19; *C.* **1919** III, 808); $D_{15}^{15,25}$: 1,1390 (DOBROSSERDOW, Ж. **43**, 122; *C.* **1911** I, 954); Dichte D_4^t zwischen —75,5° (1,278) und +84,8° (1,022): JAEGER, *Z. anorg. Ch.* **101**, 67. Oberflächenspannung zwischen —75,5° (42,4 dyn/cm) und +84,8° (19,8 dyn/cm): J. n_α^{20}: 1,39336; n_D^{20}: 1,39548; n_β^{20}: 1,40056; n_γ^{20}: 1,40478 (K.). Dielektr.-Konst. bei 19,3°: 11,7 ($\lambda = 60$ cm) (Do.). Elektrische Doppelbrechung: LEISER, *Abh. Dtsch. Bunsen-Ges.* No. 4 [1910], S. 70. — Gibt mit Benzol in Gegenwart von $AlCl_3$ Äthylbenzol (RENNIE, *Soc.* **41**, 33; FRIEDEL, CRAFTS, *A. ch.* [6] **1**, 527); analoge Reaktionen siehe bei KUNCKELL, ULEX, *J. pr.* [2] **86**, 519; **87**, 230. Mit Aceton und wäßr. KCN-Lösung entsteht in sehr geringer Ausbeute O-Carbäthoxy-oxyisobuttersäurenitril (DAVIS, *Soc.* **97**, 951). Beim Erhitzen mit Natriummethantricarbonsäuretriäthylester entsteht Methantetracarbonsäure-tetraäthylester (SCHOLL, EGERER, *A.* **397**, 363). Mit Natriumcyanamid (BÄSSLER, *J. pr.* [2] **16**, 126, 168) bezw. mit Cyanamid in konz. NaOH (DIELS, GOLLMANN, *B.* **44**, 3160) entsteht Cyanamiddicarbonsäurediäthylester. Bei Einw. von Chlorameisensäureäthylester auf phenyldithiocarbamidsaures Ammonium entstehen COS, NH_4Cl, Phenylsenföl, Phenylthioharnstoff und symm. Diphenylthioharnstoff (WHEELER, DUSTIN, *Am.* **24**, 432, 443); in alkoh. oder äther. Lösung

bildet sich neben COS, NH_4Cl und Phenylsenföl Carbanilid (ANDREASCH, *M.* 27, 1221; vgl. auch KALUZA, *M.* 33, 363). Mit $C_2H_5 \cdot MgBr$ und $C_2H_5 \cdot MgI$ entsteht Triäthylcarbinol (MAZUREWITSCH, Ж. 42, 1584; *C.* 1911 I, 1500).

S. 10, Textzeile 4 v. u. statt „Syst. No. 106" lies „Syst. No. 1061".

Kohlensäure-propylester-chlorid, Chlorameisensäurepropylester $C_4H_7O_2Cl$ = $ClCO_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3$ *(S. 11)*. Kp_{765}: 114—115,5°; D_4^{20}: 1,0901 (KARVONEN, *Ann. Acad. Sci. Fenn.* [A] 10, No. 4, S. 19; *C.* 1919 III, 808); $D_{15}^{15,3}$: 1,0890 (DOBROSSERDOW, Ж. 43, 122; *C.* 1911 I, 954). n_α^{20}: 1,40137; n_D^{20}: 1,40350; n_β^{20}: 1,40867; n_γ^{20}: 1,41283 (K.). Dielektr.-Konst. bei 20,8°: 11,15 (λ = 60 cm) (D.).

Kohlensäure-isobutylester-chlorid, Chlorameisensäureisobutylester $C_5H_9O_2Cl$ = $ClCO_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3)_2$ *(S. 12)*. *B.* Durch gleichzeitiges Zugeben von Isobutylalkohol und einer wäßr. Calciumchlorid-Lösung zu einer Lösung von Phosgen in Dichloräthylen (HOCHSTETTER, D.R.P. 282134; *C.* 1915 I, 464; *Frdl.* 12, 65). — $D_{15}^{15,5}$: 1,0445; Dielektr.-Konst. bei 19,6°: 9,15 (λ = 60 cm) (DOBROSSERDOW, Ж. 43, 123; *C.* 1911 I, 955).

Kohlensäure-tert.-amylester-chlorid, Chlorameisensäureester des Dimethyläthylcarbinols $C_6H_{11}O_2Cl = ClCO_2 \cdot C(CH_3)_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Durch Einleiten von Phosgen in die äther. Lösung von Dimethyläthylcarbinol bei Gegenwart von Chinolin unter Kühlung (MERCK, D.R.P. 254471; *C.* 1913 I, 346; *Frdl.* 11, 949). — Farblose Flüssigkeit von scharfem Geruch. Zersetzt sich bei 20° unter Gasentwicklung. — Umsetzung mit NH_3 und Aminen zu Urethanen: M., D.R.P. 254472; *C.* 1913 I, 346; *Frdl.* 11, 948.

Kohlensäure-isoamylester-chlorid, Chlorameisensäureisoamylester $C_6H_{11}O_2Cl$ = $ClCO_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3)_2$ *(S. 12)*. $D_{15}^{15,5}$: 1,028; Dielektr.-Konst. bei 20,1°: 7,82 (λ = 60 cm) (DOBROSSERDOW, Ж. 43, 123; *C.* 1911 I, 955).

Kohlensäure-sek.-n-octylester-chlorid, Chlorameisensäureester des Methyl-n-hexyl-carbinols $C_9H_{17}O_2Cl = ClCO_2 \cdot CH(CH_3) \cdot [CH_2]_5 \cdot CH_3$. *B.* Aus Methylhexylcarbinol und Phosgen in Benzol in Gegenwart von Pyridin (MERCK, D.R.P. 251805; *C.* 1912 II, 1503; *Frdl.* 11, 83). — Kp_6: 75°.

Kohlensäure-chlormethylester-chlorid, Chlorameisensäure-chlormethylester $C_2H_2O_2Cl_2 = ClCO_2 \cdot CH_2Cl$. *B.* Aus Chlorameisensäuremethylester oder Ameisensäuremethylester bei gemäßigter Chlorierung am Licht (KLING, FLORENTIN, LASSIEUR, SCHMUTZ, *C. r.* 169, 1047; *A. ch.* [9] 13, 47; GRIGNARD, RIVAT, URBAIN, *C. r.* 169, 1075; *A. ch.* [9] 13, 246; HOOD, MURDOCK, *J. phys. Chem.* 23, 509; vgl. auch HENTSCHEL, *J. pr.* [2] 36, 104, 212, 470). — Farblos. Reizt zu Tränen und riecht erstickend (K., F., L., SCH., *C. r.* 169, 1166; *A. ch.* [9] 13, 53). Ein Präparat, das ca. 7% Chlorameisensäure-dichlormethylester und ca. 2% Dimethylcarbonat enthielt, besaß folgende Konstanten: Kp: 106,5°; D^{14}: 1,456; n_D^{22}: 1,4286 (G., R., U., *C. r.* 169, 1144; *A. ch.* [9] 13, 246). Ein Präparat mit ca. 9% Chlorameisensäure-dichlormethylester zeigte Kp_{760}: 106,5—107°; Kp_{100}: 52,5—53°; D^{15}: 1,465 (K., F., L., SCH.). — Wird von Wasser in Formaldehyd, CO_2 und HCl gespalten (K., F., L., SCH.). Wird von wasserfreiem $FeCl_3$ und $AlCl_3$ bei 70° unter Bildung von Phosgen zersetzt; mit NaI entstehen bei 90—100° CO und CO_2 (K., F., L., SCH.). — Verwendung als Gaskampfstoff unter dem Namen Palit: *Z. ang. Ch.* 31, 164; H., M.; J. MEYER, Der Gaskampf und die chemischen Kampfstoffe [Leipzig 1926], S. 356.

Kohlensäure-dichlormethlyester-chlorid, Chlorameisensäure-dichlormethylester $C_2HO_2Cl_3 = ClCO_2 \cdot CHCl_2$. *B.* Aus Chlorameisensäuremethylester oder Ameisensäuremethylester bei der Chlorierung am Licht, neben dem Mono- und Trichlormethylester (KLING, FLORENTIN, LASSIEUR, SCHMUTZ, *C. r.* 169, 1047; *A. ch.* [9] 13, 48; HOOD, MURDOCK, *J. phys. Chem.* 23, 509). In besonders guter Ausbeute bei der Chlorierung von Methylformiat oder Chlorameisensäuremethylester in Bleikammern im ultravioletten Licht (GRIGNARD, RIVAT, URBAIN, *C. r.* 169, 1144; *A. ch.* [9] 13, 248). Erstickend riechende, zu Tränen reizende Flüssigkeit (G., R., U.; K., F., L., SCH., *C. r.* 169, 1167). — Ein Präparat, das ca. 2,5% Chlorameisensäure-chlormethylester enthielt, zeigte folgende Konstanten: Kp: 111°; Kp_{26}: 46°; D^{17}: 1,558; n_D^{22}: 1,4432 (G., R., U.). Ein einheitlicheres Präparat zeigte: Kp_{765}: 110—111°; Kp_{100}: 54—55°; D^{15}: 1,560 (K., F., L., SCH., *C. r.* 169, 1167; *A. ch.* [9] 13, 53). — Wird durch Wasser in CO, CO_2 und HCl zerlegt (K., F., L., SCH.); daneben entstehen geringe Mengen $CHCl_3$ (G., R., U.).

Kohlensäure-pentachloräthylester-chlorid, Chlorameisensäure-pentachloräthylester $C_3O_2Cl_6 = ClCO_2 \cdot CCl_2 \cdot CCl_3$ *(S. 13)*. *B.* Beim anhaltenden Chlorieren von Ameisensäureäthylester (CLOEZ, *A. ch.* [3] 17, 298; *A.* 60, 259) oder Chlorameisensäureäthylester (H. MÜLLER, *A.* 258, 51, 61; ANSCHÜTZ, EMERY, *A.* 273, 61) im Licht. — F: 23,7°; Kp_{755}: 205,2°; Kp_{22}: 104°; $D^{30,5}$: 1,7336 (JAEGER, *C.* 1911 II, 1851; 1912 I, 1817). Hat eine geringe lineare Krystallisationsgeschwindigkeit und bedeutende Krystallisationswärme (J.). Riecht nach $COCl_2$ und $CHCl_3$ (J.).

Kohlensäuredichlorid, Kohlenoxychlorid, Phosgen $COCl_2$ *(S. 13)*. *B.* Beeinflussung der thermischen und photochemischen Phosgenbildung aus CO und Chlor durch Sauerstoff, Ozon, NO und NCl_3: CHAPMAN, GEE, *Soc.* **99**, 1726. Phosgen entsteht beim Erhitzen von $AlCl_3$ im CO_2-Strom auf 800° (*Chem. N.* **112**, 267). Beim Leiten von CO über heißes $AuCl_3$ (DIEMER, *Am. Soc.* **35**, 555). Beim Leiten eines CO-Chlor-Gemisches über $AlCl_3$ bei 30—35° oder durch eine Lösung von $AlCl_3$ in Chloroform (PLOTNIKOW, Ж. **48**, 457; *C.* **1923** I, 1490). Phosgen entsteht beim Kochen von Chlorpikrin (GARDNER, FOX, *Soc.* **115**, 1189). Bei der Oxydation des Trichloräthylens durch Luftsauerstoff oder Ozon (ERDMANN, *J. pr.* [2] **85**, 78). In geringer Menge bei Einw. von $AlCl_3$ auf Chloral (BÖESEKEN, *R.* **29**, 104). Aus Trichloressigsäure am Sonnenlicht in Gegenwart von Luft (BENRATH, *A.* **382**, 224) oder durch Elektrolyse einer wäßr. Lösung (JAEGER, *C.* **1912** I, 1817). Beim Erwärmen von Pentachlorpropionylchlorid mit $AlCl_3$ auf ca. 60° (BOESEKEN, *R.* **32**, 12). — *Darst.* Man läßt CCl_4 und Schwefelsäuremonohydrat im molekularen Verhältnis 1:1 auf ca. 150° heißen Bimsstein tropfen und fängt das entweichende Phosgen in CCl_4 auf (MAUGUIN, SIMON, *C. r.* **169**, 34). Phosgen entsteht fast quantitativ aus CCl_4 und 45% SO_3 enthaltender H_2SO_4 bei 78° (GRIGNARD, URBAIN, *C. r.* **169**, 17). Man löst 2,36 Gew.-Teile CCl_4 in einem Gemisch von 1 Gew.-Teil Schwefelsäuremonohydrat und 1 Gew.-Teil $S_2O_5Cl_2$ mit 2% Infusorienerde und erhitzt zum leichten Sieden (80°), gegen Ende der Reaktion auf 140°; Ausbeute 93—96% (G., U.). Trennung des Phosgens von beigemengtem Chlorwasserstoff durch Waschen mit CCl_4: G., U.; M., S.

Tetragonal oder hexagonal; existiert auch in einer instabilen, wahrscheinlich rhombischen Modifikation (WAHL, *Ph. Ch.* **88**, 138; *C.* **1914** I, 21). Kritische Temperatur: 183 ± 0,5° (HACKSPILL, MATHIEU, *Bl.* [4] **25**, 485).

Phosgen zerfällt unter dem Einfluß kurzwelligen ultravioletten Lichtes in CO und Chlor (COEHN, BECKER, *B.* **43**, 131; BERTHELOT, GAUDECHON, *C. r.* **156**, 1245). Spektrum beim Durchgang einer elektrischen Entladung: STEAD, *C.* **1912** I, 199. Elektronenemission bei Einw. von Phosgen auf Kalium-Natrium-Legierung: HABER, JUST, *Ann. Phys.* [4] **36**, 308. Einw. von Fluor: HUMISTON, *J. phys. Chem.* **23**, 575. Phosgen reagiert auch bei 200° nicht mit HBr; entwickelt aber bei Zimmertemperatur in Gegenwart von Glas Jod aus HI (STAUDINGER, ANTHES, *B.* **46**, 1426). Bei der Reaktion mit SO_2 bei 200—400° entstehen CO_2, Schwefelchloride und $SOCl_2$ (Chem. Fabr. BUCKAU, D.R.P. 284935; *C.* **1915** II, 214). Phosgen gibt in Benzol mit NH_3 Harnstoff, Biuret, Cyamelid, Cyanursäure und Ammelid (WERNER, CARPENTER, *Soc.* **113**, 697). Trocknes Phosgen liefert mit Hydroxylamin bei 45° eine Verbindung vom Schmelzpunkt 79,5—81° (Zers.; unlöslich in Alkohol und Äther, löslich in Wasser; gibt mit $FeCl_3$ eine purpurrote Färbung) (JONES, NEUFFER, *Am. Soc.* **39**, 657). Bildung von Metallchloriden und CO_2 durch Umsetzung von Phosgen mit den entsprechenden Oxyden bei Temperaturen zwischen 350° und 650°: CHAUVENET, *C. r.* **152**, 89. Phosgen reagiert mit Metallsulfiden bei 300—450° unter Bildung von Metallchloriden und COS: CH., *C. r.* **152**, 1250. Reagiert bei 350—500° mit natürlichen Phosphaten unter Bildung von CO_2, $POCl_3$ und Metallchloriden (BARLOT, CH., *C. r.* **157**, 1153); reagiert oberhalb 1000° mit einigen natürlichen Silikaten unter Bildung von CO_2, SiO_2 und Metallchloriden (B., CH.).

Beim Leiten eines Gemisches von Phosgen mit Methan über Holzkohle bei 400° entsteht Methylchlorid [1]) (HOCHSTETTER, D.R.P. 292089; *C.* **1916** II, 39; *Frdl.* **12**, 18). Phosgen lagert sich an Diphenylketen unter Bildung von Diphenylmalonylchlorid an (STAUDINGER, GÖHRING, SCHÖLLER, *B.* **47**, 44). Gibt mit α-Äthyl-hydroxylamin in Äther bei Kühlung die Verbindung $C_5H_{10}O_3N_2Cl$ (farbloses Öl) (JONES, NEUFFER, *Am. Soc.* **39**, 658); mit salzsaurem α-Äthyl-hydroxylamin entsteht bei 200° die Verbindung $C_3H_7O_2NCl_2$ (Öl, Kp: 190—200°) (J., N.); mit salzsaurem α-Benzyl-hydroxylamin entsteht bei 180° die Verbindung $C_8H_9O_2NCl_2$ (s. bei α-Benzyl-hydroxylamin, Syst. No. 528) (J., N.). Aus Phosgen und Glycerin entsteht bei Gegenwart von Pyridin oder Natronlauge Glycerincarbonat (S. 4) (Chem. Fabr. SCHEUBLE & HOCHSTETTER, D.R.P. 252758; *C.* **1912** II, 1756; *Frdl.* **11**, 1138). Phosgen gibt mit Diphenyldiazomethan in Petroläther im Rohr bei Zimmertemperatur Diphenylchloressigsäurechlorid (ST., ANTHES, PFENNINGER, *B.* **49**, 1939). Gallussäure gibt in alkal. Lösung mit Phosgen die Verbindung der nebenstehenden Formel (Syst. No. 2901) (FISCHER, FREUDENBERG, *B.* **46**, 1120). Phosgen gibt in Petroläther mit Diazoessigsäureäthylester bei 100° Chlormethantricarbonsäure-äthylester-dichlorid (ST., BECKER, HIRZEL, *B.* **49**, 1984). Aus Phosgen und Thiocarbanilid in Benzol entstehen Carbanilid, N.N'.N''-Triphenyl-guanidin und die Verbindung $C_6H_5\cdot N:C<{N(C_6H_5) \atop S}>CO$ *(Hptw. Syst. No. 4298)* (WILL, *B.* **14**, 1486). Phosgen gibt mit β-Amino-äthylalkohol in Chloroform bei Gegenwart

OH
OC<(O, O)> [Ring] ·CO_2H

---

[1]) Vgl. dazu nach dem Literatur-Schlußtermin des Ergänzungswerkes [1. I. 1920] SCHLEEDE, LUCKOW, *B.* **55**, 3725.

von Bleicarbonat Oxazolidon-(2)[1] (FRÄNKEL, CORNELIUS, *B.* **51**, 1662). Mit o-Amino-phenol in Benzol entsteht Benzoxazolon (SCHMITT bei v. CHETMICKI, *B.* **20**, 177); analog entsteht mit salzsaurem o-Amino-thiophenol Benzthiazolon (CLAASZ, *B.* **45**, 1030). Aus Phenacylanilin und Phosgen entsteht in Toluol bei Gegenwart von Pyridin 3.5-Diphenyl-oxazolon-(2) (MC COMBIE, SCARBOROUGH, *Soc.* **103**, 58). Bei Einw. von Phosgen auf Pyrrolkalium entstehen Carbonyl-N.N'-bis-pyrrol und wenig Di-[pyrryl-(2)]-keton (CIAMICIAN, MAGNAGHI, *B.* **18**, 414); das letztere entsteht in besserer Ausbeute aus Phosgen und Pyrrylmagnesiumbromid (TSCHELINZEW, SKWORZOW, Ж. **47**, 174; *C.* **1916** I, 789).

Über die *Giftwirkung* von Phosgen vgl. BILANCIONI, *C.* **1917** I, 1123; SAMMARTINO, *C.* **1918** II, 836; GUTMANN, *C.* **1919** III, 892; J. MEYER, Der Gaskampf und die chemischen Kampfstoffe [Leipzig 1926], S. 340; E. B. VEDDER, Medical aspects of chemical warfare [Baltimore 1925], S. 94. — Verwendung als Gaskampfstoff: J. MEYER; E. B. VEDDER; vgl. auch *Z. ang. Ch.* **31**, 164; *C.* **1919** II, 484; III, 1074; MEZGER, *C.* **1919** III, 962.

Zur *Bestimmung* schüttelt man Phosgen mit einer wäßr. Anilinlösung; den entstandenen Diphenylharnstoff bestimmt man gravimetrisch oder führt ihn in NH_3 über, das colorimetrisch bestimmt wird (KLING, SCHMUTZ, *C. r.* **168**, 773, 891).

S. 16, Z. 19 v. u. statt „3567" lies „1756".

Trichloressigsäure-trichlormethylester $C_3O_2Cl_6 = CCl_3 \cdot CO_2 \cdot CCl_3$ *(S. 17)*. Riecht nach $COCl_2$ und Chloroform (JAEGER, *C.* **1911** II, 1851; **1912** I, 1817). — Wird durch $AlCl_3$ in Hexachloräthan und CO_2 gespalten.

Methyl-trichlormethyl-carbonat, Kohlensäure-methylester-trichlormethylester $C_3H_3O_3Cl_3 = CH_3 \cdot O \cdot CO_2 \cdot CCl_3$ *(S. 17)*. Stark zu Tränen reizende Flüssigkeit; Kp: 161° bis 163°; Kp_{16}: 59,5—60°; D^{17}: 1,525; n_D^{17}: 1,4496 (GRIGNARD, RIVAT, URBAIN, *C. r.* **169**, 1146; *A. ch.* [9] **13**, 259). — Wird durch kalte Natronlauge nicht merklich hydrolysiert.

Chlormethyl-trichlormethyl-carbonat, asymm. Tetrachlordimethylcarbonat $C_3H_2O_3Cl_4 = CH_2Cl \cdot O \cdot CO_2 \cdot CCl_3$. Ist vielleicht ein Bestandteil des Tetrachlordimethylcarbonats von S. 4.

Hexachlor-dimethylcarbonat, Kohlensäure-bis-[trichlormethyl]-ester, „Triphosgen" $C_3O_3Cl_6 = CO(O \cdot CCl_3)_2$ *(S. 17)*. Riecht anfangs ätherisch, später nach Phosgen (GRIGNARD, RIVAT, URBAIN, *C. r.* **169**, 1146; *A. ch.* [9] **13**, 263). — Zerfällt beim Destillieren zum Teil in $COCl_2$ und Chlorameisensäuretrichlormethylester (HOOD, MURDOCK, *J. phys. Chem.* **23**, 509).

Chlorameisensäure-trichlormethylester, Perchlormethylformiat $C_2O_2Cl_4 = ClCO_2 \cdot CCl_3$ *(S. 18)*. *B.* Bei der Chlorierung von Methylformiat oder Chlorameisensäuremethylester im ultravioletten Licht; die Bildungsgeschwindigkeit wächst mit steigender Temperatur bis 110—112° (GRIGNARD, RIVAT, URBAIN, *C. r.* **169**, 1075; *A. ch.* [9] **13**, 234; vgl. KLING, FLORENTIN, LASSIEUR, SCHMUTZ, *C. r.* **169**, 1047; *A. ch.* [9] **13**, 52). Beim Erhitzen von Kohlensäure-bis-[trichlormethyl]-ester (HOOD, MURDOCK, *J. phys. Chem.* **23**, 509). — Darstellung im großen: G., R., U. — Reizt wenig zu Tränen, riecht sehr erstickend; Kp_{750}: 127°; Kp_{50}: 49° (K., F., L., SCH.); Kp: 127,5—128°; $Kp_{10,3}$: 20°; Kp_{3-4}: 0° (H., M.). D^{15}: 1,653 (K., F., L., SCH.); D^{15}: 1,644; n_D^{22}: 1,4566 (G., R., U., *C. r.* **169**, 1145; *A. ch.* [9] **13**, 251); n_D^{22}: 1,456 (H., M.). — Reiner Chlorameisensäuretrichlormethylester zersetzt sich beim Kochen nicht (H., M., *J. phys. Chem.* **23**, 501). Wird durch Tonerde, $AlCl_3$ und $FeCl_3$ in CCl_4 und CO_2 zerlegt (K., F., L., SCH.; H., M.). Bei Berührung mit Fe_2O_3 oder Knochenkohle entsteht Phosgen (H., M.). Wird durch Wasser bei Zimmertemperatur langsam, schneller bei 100° zu HCl und CO_2 zersetzt (H., M.; K., F., L., SCH.). Mit $NaNO_2$ oder $AgNO_2$ entstehen NO, NO_2, CO_2 und NaCl bezw. AgCl (H., M.). Mit Natriumphenolat entsteht Kohlensäure-trichlormethylester-phenylester (K., F., L., SCH.). Liefert mit wäßr. Anilin-Lösung quantitativ symm. Diphenylharnstoff (K., F., L., SCH.). — Verwendung als Gaskampfstoff („Superpalit, Diphosgen"): *Z. ang. Ch.* **31**, 164; *C.* **1919** III, 1074; J. MEYER, Der Gaskampf und die chemischen Kampfstoffe [Leipzig 1926], S. 358.

Bestimmung: Flüssiger Chlorameisensäuretrichlormethylester wird mit wäßr. Natronlauge 30 Minuten auf dem Wasserbad erhitzt, worauf man in der Lösung Chlor bestimmt (H., M., *J. phys. Chem.* **23**, 502). Zur Untersuchung von Mischungen des Dampfes mit Luft wird das Gemisch durch 3%ige alkoh. Kalilauge, durch 0,05 n-wäßrig-alkoholische $AgNO_3$-Lösung oder durch Leiten über Na_2O_2 absorbiert (H., M.).

Kohlensäure-äthylester-bromid, Bromameisensäureäthylester $C_3H_5O_2Br = BrCO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Aus $COBr_2$ und Äthylalkohol in Gegenwart von Chinolin in Äther (MERCK, D.R.P. 251805; *C.* **1912** II, 1503; *Frdl.* **11**, 84). — Farblose, rasch gelblich werdende Flüssigkeit von unangenehmem Geruch. Reizt die Schleimhäute stark. Kp_{760}: 132° (geringe Zers.).

---

[1]) Dies ist die wahrscheinlichere Formel für die von FRÄNKEL, CORNELIUS beschriebene Verbindung; vgl. a. die Nachträge am Schluß dieses Bandes.

Kohlensäuredibromid, Kohlenoxybromid $COBr_2$ *(S. 20)*. *B.* In geringer Menge beim Erhitzen von Oxalylbromid in einer evakuierten Bombe auf 150—155° (STAUDINGER, ANTHES, *B.* **46**, 1434). Versuche zur Darstellung aus CO und Brom im Licht: PIVA, *G.* **45** I, 219. — Ist bei —80° fest; Kp_{12}: —8° bis —6° (ST., A.). — Zersetzt sich beim Aufbewahren unter Bildung von Brom und CO (ST., A.). Gibt in äther. Lösung mit Alkohol bei Gegenwart von Chinolin Bromameisensäureäthylester (MERCK, D.R.P. 251805; *C.* **1912** II, 1503; *Frdl.* **11**, 84).

Monoamid der Kohlensäure (Carbamidsäure) und seine Derivate.

Kohlensäuremonoamid, Aminoameisensäure, Carbamidsäure $CH_3O_2N = H_2N\cdot CO_2H$ *(S. 20)*.

$NH_4CH_2O_2N$. *Darst.* Man leitet CO_2 und NH_3 unter Kühlung in Solventnaphtha oder Petroleum ein (BASF, D.R.P. 292337; *C.* **1916** II, 115). — Unlöslich in flüssigem Ammoniak (FICHTER, *Z. El. Ch.* **18**, 651). — Dissoziationstemperatur bei Atmosphärendruck: ca. 59° (SCHEFFER, *Ph. Ch.* **72**, 464). Dissoziationstemperaturen bei kleineren Drucken: SCH. Dissoziationsdruck bei 130°: 36,6—36,9 Atm., bei 133°: 41 Atm. (FICHTER, BECKER, *B.* **44**, 3478). Über die Bildung von Harnstoff bei Elektrolyse von Ammoniumcarbamat und über das Gleichgewicht Ammoniumcarbamat-Harnstoff s. S. 20. Gleichgewicht zwischen Ammoniumcarbamat und Ammoniumcarbonat in wäßr. Lösung und Geschwindigkeit seiner Einstellung: FENTON, *Pr. Roy. Soc.* **39**, 387; BUCH, *Ph. Ch.* **70**, 74; BURROWS, LEWIS, *Am. Soc.* **34**, 993. Das Gleichgewicht wird zugunsten des Carbamats durch eine Temperaturerniedrigung (FE.) oder eine Konzentrationserhöhung (FE.; B., L.) verschoben. Bei der Einw. von Natriumhypochlorit auf Ammoniumcarbamat in Gegenwart von NaOH wird 1 Atom Stickstoff abgespalten (Bildung von Natriumcarbamat), bei der Einw. von Natriumhypobromit in Gegenwart von NaOH werden 2 Atome Stickstoff abgespalten (FE., *Soc.* **35**, 12). — Einfluß auf den Blutdruck: BACKMAN, *C.* **1912** II, 624. — Bestimmung neben Carbonat: FE.; B., L.

Carbamidsäuremethylester, Urethylan $C_2H_5O_2N = H_2N\cdot CO_2\cdot CH_3$ *(S. 21)*. F: 54,0°; $D_4^{57,6}$: 1,1356; $D_4^{74,6}$: 1,1156; $D_4^{80,2}$: 1,1084; $D_4^{96,6}$: 1,0896 (SCHEUER, *Ph. Ch.* **72**, 523, 551). Viscosität zwischen 55,6° (0,02278 g/cm sec) und 99,0° (0,00847 g/cm sec): SCH., *Ph. Ch.* **72**, 551. Thermische Analyse des Systems mit l-Menthol: SCH., *Ph. Ch.* **72**, 608. Dichte und Viscosität der Gemische mit l-Menthol: SCH., *Ph. Ch.* **72**, 562. — Urethylan gibt beim Erhitzen mit Phosphorsäureanhydrid auf 100° Allophansäuremethylester (BILLMANN, BJERRUM, *B.* **50**, 509). Bildet mit Xanthydrol N-Xanthyl-carbamidsäuremethylester (Syst. No. 2640) (FOSSE, *C. r.* **158**, 1433; *A. ch.* [9] **6**, 40). — $HO\cdot Hg\cdot NH\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Durch Einw. von Urethylan auf Quecksilberacetat in alkoh. Lösung (PIERONI, *G.* **41** II, 754). Gelbliche Schuppen. Unlöslich in den gebräuchlichen Lösungsmitteln. Zersetzt sich beim Erhitzen. — $CH_3\cdot O_2C\cdot Hg\cdot NH\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Durch Einw. von Urethylan auf Quecksilberacetat in wäßr. Lösung bei ca. 60° (P., *G.* **41** II, 755). Warzenartige unlösliche Krystalle.

S. 21, Z. 26 v. u. statt „523" lies „514" und statt „514" lies „523".

[β.β.β-Trichlor-α-oxy-äthyl]-carbamidsäuremethylester, Chloral-urethylan $C_4H_6O_3NCl_3 = CCl_3\cdot CH(OH)\cdot NH\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Durch Erwärmen von Chloral mit Urethylan (FEIST, *B.* **45**, 953). — Krystalle (aus Essigester). F: 125°. — Liefert in verd. Natronlauge bei Einw. von Acetanhydrid Anhydrochloralurethylan (s. u.).

Methyläther des Chloral-urethylans $C_5H_8O_3NCl_3 = CCl_3\cdot CH(O\cdot CH_3)\cdot NH\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Aus Anhydrochloralurethylan (s. u.) und Natriummethylat in Methanol bei ca. 50° (FEIST, *B.* **45**, 954). — Rechteckige Krystallplatten (aus Petroläther). F: 67°.

Anhydrochloralurethylan $C_8H_{10}O_5N_2Cl_6 = CH_3\cdot O_2C\cdot NH\cdot CH(CCl_3)\cdot O\cdot CH(CCl_3)\cdot NH\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Durch Einw. von Acetanhydrid auf Chloralurethylan in verd. Natronlauge (FEIST, *B.* **45**, 953). — Asbestartig verfilzte Nadeln (aus Ligroin). F: 173—174°. Kp_{18}: 222°. — Zersetzt sich beim Erhitzen auf 200° zu einem geringen Teil unter Bildung von Chloral. Liefert beim Behandeln mit Natriummethylat in Methanol den Methyläther des Chloralurethylans.

Chloracetyl-carbamidsäuremethylester, Chloracetyl-urethylan $C_4H_6O_3NCl = CH_2Cl\cdot CO\cdot NH\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Aus Chloracetylchlorid und Urethylan (VOSWINKEL, D.R.P. 266121; *C.* **1913** II, 1632; *Frdl.* **11**, 942). — F: 145°.

Bromacetyl-carbamidsäuremethylester, Bromacetyl-urethylan $C_4H_6O_3NBr = CH_2Br\cdot CO\cdot NH\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Aus Urethylan und Bromacetylchlorid oder -bromid (VOSWINKEL, D.R.P. 266121; *C.* **1913** II, 1632; *Frdl.* **11**, 942). — F: 148°.

Carbamidsäureäthylester, Urethan $C_3H_7O_2N = H_2N\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ *(S. 22)*. *B.* Beim Aufkochen von Oxalsäure-äthylester-amid mit N-Brom-acetamid in alkal. Lösung (MAUGUIN, *A. ch.* [8] **22**, 348). Aus Kohlensäure-diäthylester-imid beim Kochen mit Wasser (HOUBEN, SCHMIDT, *B.* **46**, 2456).

F: 48,2° (KORNFELD, *M.* 36, 872), 48,51° (BLOCK, *Ph. Ch.* 78, 397), 49,6° (STUCKGOLD, *J. Chim. phys.* 15, 503). Volumenänderung beim Schmelzen: BL. Abhängigkeit des Schmelzpunktes F vom Druck p (in kg/cm²) zwischen 1 und 3000 kg/cm²: $F = 48,3 + 0,01016\ p - 0,00000106\ p^2$ (PUSCHIN, GREBENSCHTSCHIKOW, Ж. 44, 121; *C.* 1912 I, 1946); vgl. a. TAMMANN, Krystallisieren und Schmelzen [Leipzig 1903], S. 239. Dampfdruck zwischen 103° (54) und 177° (697 mm): ST. $D_4^{48,2}$: 1,0599 (TURNER, POLLARD, *Soc.* 105, 1772); D^{60}: 1,0482; D^{70}: 1,0381; D^{80}: 1,0280 (ST.); D_4^{70}: 1,0459; D_4^{75}: 1,0313; D_4^{90}: 1,0162; D_4^{105}: 1,0005 (TURNER, MERRY, *Soc.* 97, 2077); D^{120}: 0,991; Viscosität bei 105°: 0,00916 g/cm sec, bei 120°: 0,00715 g/cm sec (DUNSTAN, MUSSELL, *Soc.* 97, 1941); bei 60°: 0,02357 g/cm sec, bei 70°: 0,01805 g/cm sec, bei 80°: 0,01456 g/cm sec (ST.). Oberflächenspannung zwischen 60° (31,47 dyn/cm) und 105° (27,07 dyn/cm): T., M. Schmelzwärme: 40,8 cal/g (EYKMAN, *Ph. Ch.* 4, 518). Kryoskopische Konstante: 5,1 (EY.), 5,3 (1 Mol in 1 kg Lösungsmittel) (STUCKGOLD). Ultraviolettes Absorptionsspektrum der alkoh. Lösung in Gegenwart von Natriumäthylat: BRANNIGAN, MACBETH, STEWART, *Soc.* 103, 411. Dielektr.-Konst. bei 60°: 13,6 (SCHLUNDT, *C.* 1902 I, 3), ca. 15 (STUCKGOLD). Spezifischer Widerstand bei 60°: $3\times10^6\ \Omega$ cm (STUCKGOLD); bei 100°: $5,2\times10^4\ \Omega$ cm (BASKOW, Ж. 50, 598; *C.* 1923 III, 1026). — Löslichkeit in Wasser zwischen 0° (3,61 Mol in 100 Mol Lösung) und 37,0° (75,58 Mol in 100 Mol Lösung), in Methanol zwischen 0° (31,18) und 40,9° (90,0 Mol in 100 Mol Lösung), in Alkohol zwischen 0° (23,91) und 40,5° (88,32 Mol in 100 Mol Lösung), in Chloroform zwischen 0° (27,56) und 39,2° (78,54 Mol in 100 Mol Lösung), in Toluol zwischen 0° (1,77) und 40,7° (87,86 Mol in 100 Mol Lösung): SPEYERS, *Am. J. Sci.* [4] 14 [1902], 294. 100 g Pyridin lösen bei 20—25° ca. 21 g, 100 g 50%iges wäßr. Pyridin ca. 101 g Urethan (DEHN, *Am. Soc.* 39, 1402). Kritischer Lösungspunkt von Urethan-CO_2-Gemischen (enthaltend 1—2,45% Urethan) bei 83,15 kg/cm² Druck: 37,0° (KOHNSTAMM, REEDERS, *C.* 1910 II, 127). Zustandsdiagramm des Systems mit CO_2: K., R. Verteilung von Urethan zwischen Wasser und Chloroform: FÜHNER, *Ar. Pth.* 75, 73; zwischen Wasser und Paraffinöl: KNAFFL-LENZ, *Ar. Pth.* 84, 83. Thermische Analyse der binären Systeme mit $HgCl_2$ (Eutektikum bei 39° und 13,9 Mol.-% $HgCl_2$): MASCARELLI, *G.* 39 I, 259; mit Benzol: PUSCHIN, MASAROWITSCH, Ж. 46, 1369; *C.* 1915 I, 1123; mit p-Nitro-toluol, α-Nitro-naphthalin, p-Nitro-anisol: MASC.; mit p-Nitro-anisol und Diphenylamin unter gewöhnlichem Druck: P., GREBENSCHTSCHIKOW, Ж. 45, 742; *C.* 1913 II, 1139; unter hohen Drucken: P., G., Ж. 44, 251; *C.* 1912 I, 1947; mit Salol: BELLUCCI, *R. A. L.* [5] 21 II, 612; *G.* 43 I, 525. Kryoskopisches Verhalten in Wasser: MELDRUM, TURNER, *Soc.* 97, 1808; in Nitrobenzol: BÖESEKEN, VAN DER EERDEN, *R.* 33, 315. Kryoskopisches Verhalten von Wasser-Pyridin-Gemischen in Urethan: KORNFELD, *M.* 36, 872; von verschiedenen Salzen in Urethan: TURNER, POLLARD, *Soc.* 105, 1771; STUCKGOLD, *J. Chim. phys.* 15, 512. Ebullioskopisches Verhalten von Urethan in Alkohol, Aceton, Äther, Chloroform, Benzol: M., T., *Soc.* 97, 1609. Dichte und Viscosität der Lösungen in Pyridin bei 25°: DUNSTAN, MUSSELL, *Soc.* 97, 1939. Diffusion in Wasser und Methanol: THOVERT, *Ann. Physique* [9] 2, 419; *C. r.* 150, 270. Dichte, Kompressibilität, Viscosität und Oberflächenspannung der wäßr. Lösungen: RICHARDS, PALITZSCH, *Am. Soc.* 41, 59; *C.* 1919 I, 1008. Oberflächenspannung einer wäßr. Lösung: KNAFFL-LENZ, *Ar. Pth.* 84, 71. Elektrische Leitfähigkeit eines Gemisches mit Diphenylamin: BASKOW, Ж. 50, 598; *C.* 1923 III, 1026; von Salzlösungen in Urethan: STUCKGOLD.

Beim Erhitzen einer wäßr. Lösung von Urethan auf 130° im Rohr entstehen geringe Mengen Harnstoff; eine höhere Ausbeute wird erreicht beim Erhitzen einer alkoh. Lösung von Urethan mit NH_3 im Rohr auf 150° (WERNER, *Soc.* 113, 623, 626). Urethan gibt beim Kochen mit Natronlauge Natriumcyanat, Natriumcarbonat und Alkohol, beim Erhitzen im HCl-Strom CO_2, C_2H_5Cl und NH_4Cl (W., *Soc.* 113, 622). Beim Einleiten von Chlor in eine kalte wäßrige Lösung von Urethan (DATTA, GUPTA, *Am. Soc.* 36, 387) in Gegenwart von ZnO (LAUTENSCHLÄGER, *Bio. Z.* 96, 82) entsteht N-Chlor-urethan. Urethan gibt beim Erhitzen mit Alkohol im Rohr auf 150° Spuren Allophansäureäthylester (W., *Soc.* 113, 626). In ca. 60%iger Ausbeute bildet sich Allophansäureäthylester beim Erhitzen von Urethan mit Phosphorpentoxyd auf 100° (BILLMANN, BJERRUM, *B.* 50, 508). Urethan gibt mit Perinaphthindantrion eine Verbindung $C_{16}H_{13}O_5N$ (Syst. No. 701) (CALDERARO, *G.* 44 II, 393). Liefert mit Oxalylchlorid in Äther unter Kühlung Oxalyl-diurethan (BORNWATER, *R.* 31, 122), in Benzol beim Kochen Carbonyldiurethan (B., *C.* 1911 II, 441; *R.* 31, 123). Beim Erhitzen von Urethan mit Phenylisocyanat auf 130° entstehen Phenylurethan, Phenylallophansäureäthylester, ω-Phenyl-ω'-carbäthoxy-biuret und Monophenylisocyanurat (DAINS, GREIDER, KIDWELL, *Am. Soc.* 41, 1008).

Zum physiologischen Verhalten vgl. H. H. MEYER, R. GOTTLIEB, Experimentelle Pharmakologie, 7. Auflage [Berlin-Wien 1925], S. 121, 415, 426 Anm. 2, 583, 706, 707 Anm. 1; KOCHMANN in A. HEFFTERS Handbuch der experimentellen Pharmakologie Bd. I [Berlin 1923], S. 428. — Prüfung: Deutsches Arzneibuch, 6. Ausgabe [Berlin 1926], S. 744.

$4C_3H_7O_2N + CaBr_2 + 2H_2O$. Krystalle (aus Alkohol). F: 107° (GEHE & Co., D.R.P. 284734; *C.* 1915 II, 250; *Frdl.* 12, 695). Findet unter der Bezeichnung „Calmonal" als

Schlafmittel Verwendung (C. 1915 I, 168; 1919 IV, 433). — $4C_3H_7O_2N + SrBr_2$. Prismen, leicht löslich in Wasser (G. & Co.). — Aluminiumverbindung: BASF, D.R.P. 287601; C. 1915 II, 992; Frdl. 12, 124. — $HgN \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. B. Aus Urethan und Quecksilberacetat in wäßr. Lösung (Pieroni, G. 41 II, 756). Nadeln mit 1 Mol H_2O. Zersetzt sich beim Erhitzen.

Verbindung $C_{12}H_{24}O_6N_3Br$. B. Aus α-Brom-crotonaldehyd oder dessen Acetal und überschüssigem Urethan in wäßr. oder äther. Lösung in der Kälte in Gegenwart von etwas HCl (Viguier, C. r. 152, 271; A. ch. [8] 28, 474). — Krystallinisches Pulver (aus Alkohol). F: 124—125°. Unlöslich in Wasser.

Äthoxymethyl-urethan $C_6H_{13}O_3N = C_2H_5 \cdot O \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. B. Aus Äthoxyessigsäureazid in Äther beim Erwärmen mit absol. Alkohol (Curtius, J. pr. [2] 95, 174). — Zähe Masse. Leicht löslich in absol. Alkohol, unlöslich in Wasser. — Die alkoh. Lösung liefert beim Erhitzen mit verd. Schwefelsäure CO_2, NH_3 und Formaldehyd.

Propyloxymethyl-urethan $C_7H_{15}O_3N = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot O \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. B. Aus Propyloxy-essigsäureazid beim Erwärmen mit absol. Alkohol (Curtius, J. pr. [2] 95, 178). — Gelbliches Öl, das beim längeren Aufbewahren im Vakuum zu einer zähen Masse erstarrt. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol.

Isoamyloxymethyl-urethan $C_9H_{19}O_3N = C_5H_{11} \cdot O \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. B. Aus Isoamyloxy-essigsäureazid beim Kochen mit absol. Alkohol (Curtius, J. pr. [2] 95, 181). — Zähes Öl von angenehmem, fruchtartigem Geruch.

Methylendiurethan $C_7H_{14}O_4N_2 = CH_2(NH \cdot CO_2 \cdot C_2H_5)_2$ (S. 24). Verbindung mit Calciumbromid: Gehe & Co., D.R.P. 284734; C. 1915 II, 250; Frdl. 12, 695.

[Chloracetylamino-methyl]-urethan $C_6H_{11}O_3N_2Cl = CH_2Cl \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. B. Aus Chloracetyl-aminoessigsäureazid in Äther beim Kochen mit absol. Alkohol (Curtius, Callan, B. 43, 2461). — Blätter (aus heißem Alkohol). F: 149—150°. — Wird durch siedende verd. Schwefelsäure unter Entwicklung von CO_2 zersetzt.

[Bromacetylamino-methyl]-urethan $C_6H_{11}O_3N_2Br = CH_2Br \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. B. Aus Bromacetyl-aminoessigsäureazid in Äther beim Kochen mit absol. Alkohol (Curtius, Callan, B. 43, 2463). — Blätter (aus heißem Alkohol). F: 154—155°.

[Jodacetylamino-methyl]-urethan $C_6H_{11}O_3N_2I = CH_2I \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. B. Aus Jodacetyl-aminoessigsäureazid in Äther beim Kochen mit absol. Alkohol (Curtius, Callan, B. 43, 2465). — Blättchen (aus Alkohol). F: 171° (Zers.).

Verbindung $C_8H_{16}O_5N_4 = ON \cdot N(CH_2 \cdot NH \cdot CO_2 \cdot C_2H_5)_2$. B. Aus Nitroso-diglykolamidsäurediazid beim Kochen mit absol. Alkohol (Curtius, J. pr. [2] 96, 228). — Derbe Krystalle (aus Äther). F: 70°. Sehr leicht löslich in Alkohol und Wasser, leicht in heißem, weniger in kaltem Äther. — Liefert mit konz. Salzsäure bei —7° die Verbindung

$$\begin{array}{l} \quad\; CH_2-N \cdot CO_2 \cdot C_2H_5 \\ C_2H_5 \cdot O_2C \cdot N-\!\!-CH_2 \end{array}$$

(Syst. No. 3460). Wird beim Kochen mit Baryt oder beim Erhitzen mit verd. Salzsäure im Rohr auf 110° vollständig zersetzt.

Azidomethyl-urethan $C_4H_8O_2N_4 = N_3 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. B. Beim Erwärmen von Azidoessigsäureazid in absol. Äther und Eindampfen des Reaktionsproduktes mit Alkohol (Curtius, Bockmühl, B. 45, 1036). — Schwach riechendes gelbliches Öl. Unlöslich in Wasser. — Zersetzt sich bei der Destillation. Gibt beim Kochen mit Wasser Stickstoffwasserstoffsäure und eine Verbindung $C_4H_9O_3N$(?) (s. u.); mit verd. Schwefelsäure entsteht schon in der Kälte Formaldehyd (C., B. 45, 1079).

Verbindung $C_4H_9O_3N$(?). B. Aus Azidomethyl-urethan beim Kochen mit Wasser (Curtius, B. 45, 1079). — Nadeln (aus Benzol). F: 64°. Sehr leicht löslich in Wasser und absol. Alkohol. — Gibt beim Erwärmen mit verd. Schwefelsäure CO_2 und Formaldehyd.

Äthylidendiurethan $C_8H_{16}O_4N_2 = CH_3 \cdot CH(NH \cdot CO_2 \cdot C_2H_5)_2$ (S. 24). B. Aus [α-Azido-äthyl]-urethan beim Aufbewahren (Curtius, Franzen, B. 45, 1042; C., B. 45, 1083). — Nadeln (aus Äther); F: 125—126°; Kp_{20}: 170—178° (C.). Sehr leicht löslich in Methanol, Aceton, Essigester, Chloroform, schwerer in Äther, Ligroin, Benzol und Toluol (C.). — Gibt bei der Einw. von Barytwasser Paraldehyd und CO_2 (C.). Beim Einleiten von Chlor in Äthylidendiurethan in Wasser entsteht N.N-Dichlor-urethan (Datta, Gupta, Am. Soc. 37, 574). Äthylidendiurethan gibt mit Acetylaceton in Gegenwart von HCl die Verbindung $(CH_3 \cdot CO)_2CH \cdot CH(CH_3) \cdot NH \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ (Syst. No. 359) (Bianchi, G. 42 I, 500).

[α-Azido-äthyl]-urethan $C_5H_{10}O_2N_4 = CH_3 \cdot CH(N_3) \cdot NH \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. B. Aus α-Azido-propionsäureazid in Äther beim Kochen mit absol. Alkohol (Curtius, Franzen, B. 45, 1041). — Gelbes, leicht bewegliches Öl. Kp_{12}: ca. 100° (Zers.). — Gibt beim mehrtägigen Aufbewahren Äthylidendiurethan (C., F.; C., B. 45, 1083). Gibt beim Erhitzen mit Wasser, verd. Schwefelsäure oder Barytwasser Stickstoffwasserstoffsäure und andere Produkte (C., B. 45, 1081).

Chloräthyliden-diurethan $C_8H_{15}O_4N_2Cl = CH_2Cl\cdot CH(NH\cdot CO_2\cdot C_2H_5)_2$ *(S. 24)*. Hiermit identisch ist wahrscheinlich eine Verbindung $C_7H_{13}O_4N_2Cl$ vom Schmelzpunkt 147°, die DATTA, GUPTA (*Am. Soc.* **37**, 575) durch Einw. von Wasser und von Alkalien auf N-Chlor-urethan erhielten (BEILSTEIN-Redaktion; vgl. a. TRAUBE, GOCKEL, *B.* **56**, 384).

Chloralurethan $C_5H_8O_3NCl_3 = CCl_3\cdot CH(OH)\cdot NH\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ *(S. 24)*. Optisches Verhalten der Krystalle: BOLLAND, *M.* **31**, 408. — Spaltet mit Wasserstoff in alkalischer oder wäßrig-alkoholischer Lösung bei Gegenwart von Nickel alles Chlor als HCl ab (KELBER, *B.* **50**, 309). Liefert bei der Behandlung mit kalter Natronlauge und Acetanhydrid nicht Trichloräthyliden-urethan (DIELS, SEIB, *B.* **42**, 4065), sondern Anhydrochloralurethan (s. u.) (FEIST, *B.* **45**, 945).

Methyläther des Chloralurethans $C_6H_{10}O_3NCl_3 = CCl_3\cdot CH(O\cdot CH_3)\cdot NH\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ *(S. 24)*. *B.* {Aus Trichloräthylidenurethan... (DIELS, SEIB, *B.* **42**, 4066}; vgl. dazu FEIST, *B.* **45**, 946). Aus Chloralurethan, Dimethylsulfat und Natriummethylat in Methanol beim Erwärmen (DIELS, vgl. F., *B.* **45**, 953).

Äthyläther des Chloralurethans $C_7H_{12}O_3NCl_3 = CCl_3\cdot CH(O\cdot C_2H_5)\cdot NH\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ *(S. 25)*. {*B.* Bei .... Erwärmen von Trichloräthylidenurethan .... vgl. HANTZSCH, *B.* **27**, 1248}; vgl. dazu FEIST, *B.* **45**, 946).

Anhydrochloralurethan $C_{10}H_{14}O_5N_2Cl_6 = C_2H_5\cdot O_2C\cdot NH\cdot CH(CCl_3)\cdot O\cdot CH(CCl_3)\cdot NH\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. Enthält zwei gleichartige asymm. C-Atome und existiert deshalb in einer Racem-Form und einer Meso-Form.

Niedrigschmelzende Form. Ist das von MOSCHELES (*B.* **24**, 1803) und DIELS, SEIB (*B.* **42**, 4065) beschriebene Trichloräthylidenurethan *(S. 25)* (FEIST, *B.* **45**, 946). — *B.* Aus der hochschmelzenden Form (s. u.) durch Einw. von Alkali (F.). — Krystalle (aus Äther oder Essigester). F: 149—150°. Kp_{25}: 178° (geringe Zers.). — Wird durch Spuren von Säuren oder Jod in äther. Lösung in die hochschmelzende Form übergeführt.

Hochschmelzende Form. *B.* Aus der niedrigschmelzenden Form bei Einw. von Säuren oder Jod in äther. Lösung (FEIST, *B.* **45**, 949). — F: 161—162°. Unlöslich in Salzsäure, löslich in roter rauchender Salpetersäure. — Geht beim Umkrystallisieren aus mit Alkali geschütteltem Essigester in die niedrigschmelzende Form über. Gibt beim Erwärmen mit PCl_5 und Phosphoroxychlorid Trichloräthyliden-diurethan.

Trichloräthyliden-diurethan $C_8H_{13}O_4N_2Cl_3 = CCl_3\cdot CH(NH\cdot CO_2\cdot C_2H_5)_2$ *(S. 25)*. Aus Anhydrochloralurethan und PCl_5 in Gegenwart von Phosphoroxychlorid (FEIST, *B.* **45**, 952).

Trichloräthyliden-urethan $C_5H_6O_2NCl_3 = CCl_3\cdot CH:N\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ *(S. 25)*. Ist als die niedrigschmelzende Form von Anhydrochloralurethan $C_2H_5\cdot O_2C\cdot NH\cdot CH(CCl_3)\cdot O\cdot CH(CCl_3)\cdot NH\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ (s. o.) erkannt worden (FEIST, *B.* **45**, 946).

Propyliden-diurethan $C_9H_{18}O_4N_2 = CH_3\cdot CH_2\cdot CH(NH\cdot CO_2\cdot C_2H_5)_2$. *B.* Aus Äthylmalonsäurediazid in Äther beim Erwärmen mit absol. Alkohol (CURTIUS, *J. pr.* [2] **94**, 313). — Unbeständiges Öl. Löslich in kaltem Alkohol und kaltem Äther, unlöslich in Wasser. — Liefert beim Erwärmen mit verd. Schwefelsäure Propionaldehyd.

[β-Chlor-propyliden]-diurethan $C_9H_{17}O_4N_2Cl = CH_3\cdot CHCl\cdot CH(NH\cdot CO_2\cdot C_2H_5)_2$. *B.* Aus α-Chlor-propionaldehyd, α.β-Dichlor-, α.β.β'-Trichlor- oder α.β.x.x-Tetrachlor-dipropyläther und Urethan (ODDO, CUSMANO, *G.* **41** II, 256). — Nadeln (aus sehr verd. Alkohol). F: 122—123°. Sehr leicht löslich in Alkohol, Äther, Chloroform, etwas weniger löslich in Wasser.

[β-Chlor-β-brom-propyliden]-diurethan $C_9H_{16}O_4N_2ClBr = CH_3\cdot CClBr\cdot CH(NH\cdot CO_2\cdot C_2H_5)_2$. *B.* Aus β-Chlor-α.β-dibrom-dipropyläther und Urethan (ODDO, CUSMANO, *G.* **41** II, 257). — Prismen (aus Benzol + Petroläther). F: 113—115°. Sehr leicht löslich in Benzol.

Butyliden-diurethan $C_{10}H_{20}O_4N_2 = CH_3\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH(NH\cdot CO_2\cdot C_2H_5)_2$. *B.* Aus 1 Mol Butyraldehyd und 2 Mol Urethan in Gegenwart von HCl (DOURIS, *Bl.* [4] **9**, 924). — Nadeln. F: 130°. Löslich in Alkohol und heißem Wasser.

[Allylenyl-methylen]-diurethan $C_{10}H_{16}O_4N_2 = CH_3\cdot C\!:\!C\cdot CH(NH\cdot CO_2\cdot C_2H_5)_2$. *B.* Aus 1 Mol Tetrolaldehyddiäthylacetal und 2 Mol Urethan in schwach salzsaurer Lösung (VIGUIER, *C. r.* **153**, 1231; *A. ch.* [8] **28**, 495). — Biegsame Nadeln (aus Alkohol). F: 188° bis 189°. Sublimiert leicht. Unlöslich in Wasser und Petroläther, löslich in Alkohol, Benzol, leicht löslich in Chloroform. — Gibt beim Erhitzen mit angesäuertem Wasser Tetrolaldehyd.

1.1.2.2-Tetrakis-[carbäthoxy-amino]-äthan, „Äthantetraurethan" $C_{14}H_{26}O_8N_4 = (C_2H_5\cdot O_2C\cdot NH)_2CH\cdot CH(NH\cdot CO_2\cdot C_2H_5)_2$. *B.* Aus Äthan-tetracarbonsäuretetraazid in Äther beim Erhitzen mit absol. Alkohol (CURTIUS, *J. pr.* [2] **94**, 369). — Nadeln (aus absol. Alkohol). F: 268°. Löslich in Alkohol und Äther, unlöslich in Wasser.

N-Carbäthoxy-acetylacetonimid $C_8H_{13}O_3N = CH_3\cdot CO\cdot CH_2\cdot C(CH_3)\!:\!N\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ bezw. $CH_3\cdot CO\cdot CH\!:\!C(CH_3)\cdot NH\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus Acetylaceton-imid und Chlorameisen-

säureäthylester in absol. Äther + Pyridin (BENARY, REITER, SOENDEROP, *B.* **50**, 87). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 57°. Sehr leicht löslich in Chloroform, Äther und Benzol, löslich in Alkohol, Eisessig und Petroläther; unlöslich in Wasser. — Wird beim Erhitzen mit alkoh. Ammoniak auf 110° zersetzt. Verhalten gegen flüssiges Ammoniak s. u.

Verbindung $C_6H_{16}O_2N_4 = CH_3\cdot C(OH)(NH_2)\cdot CH_2\cdot C(NH_2)(CH_3)\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$(?). *B.* Aus N-Carbäthoxy-acetylacetonimid und flüssigem Ammoniak bei Zimmertemperatur (BENARY, REITER, SOENDEROP, *B.* **50**, 87). — Krystalle (aus absol. Alkohol). F: ca. 206° (Zers.). Leicht löslich in Wasser, löslich in Alkohol, unlöslich in Äther. — Gibt mit salpetriger Säure eine gelbe, bei 240—245° schmelzende Verbindung. Liefert mit Bromwasser die Verbindung $\begin{matrix}CH_2\cdot C(CH_3)(OH)\cdot NBr\\ C(CH_3)(OH)\cdot NBr\cdot CO\end{matrix}$ (Syst. No. 3636).

Verbindung $C_6H_{11}ON_3 = H_2C<\begin{matrix}C(CH_3)=\!=\!=\!=N\\ C(CH_3)(NH_2)\cdot NH\end{matrix}>CO$ (?). *B.* Bei der Einw. von flüssigem Ammoniak auf N-Carbäthoxy-acetylacetonimid bei Zimmertemperatur (BENARY, REITER, SOENDEROP, *B.* **50**, 88). — Nadeln. F: 72—74°. Leicht löslich in Wasser, Alkohol, Aceton, Chloroform, Eisessig, löslich in Benzol, kaum löslich in absol. Äther, unlöslich in Petroläther. — Die alkoh. Lösung wird von $FeCl_3$ tiefbraun gefärbt. Beim Schmelzen der Verbindung oder beim Aufbewahren ihrer alkoh. Lösung entsteht 2-Oxy-4.6-dimethyl-pyrimidin (Syst. No. 3565). Bei der Einw. von Bromwasser entsteht die Verbindung $\begin{matrix}CH_2\cdot C(CH_3)(OH)\cdot NBr\\ C(CH_3)(OH)\cdot NBr\cdot CO\end{matrix}$ (Syst. No. 3636).

Acetylurethan $C_5H_9O_3N = CH_3\cdot CO\cdot NH\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ *(S. 26).* Gibt beim Erhitzen mit β-Diäthylamino-äthylalkohol im Rohr [β-Diäthylamino-äthyl]-acetat (BAYER & Co., D.R.P. 290522; *C.* **1916** I, 536; *Frdl.* **12**, 692).

Oxalyldiurethan $C_8H_{12}O_6N_2 = C_2H_5\cdot O_2C\cdot NH\cdot CO\cdot CO\cdot NH\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ *(S. 27).* *B.* Aus Oxalylchlorid und Urethan in Äther unter Kühlung (BORNWATER, *R.* **31**, 122). — F: 170,5°.

[Isonitroso-cyan-methyl]-urethan $C_5H_7O_3N_3 = NC\cdot C(:N\cdot OH)\cdot NH\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus Isonitrosocyanessigsäureazid (Syst. No. 292) beim Kochen mit Alkohol (DARAPSKY, HILLERS, *J. pr.* [2] **92**, 322). — Krystalle (aus Benzol). F: 96—97°. Leicht löslich in Alkohol, Äther, warmem Benzol, unlöslich in Ligroin.

Carbäthoxyurethan, „Iminodicarbonsäurediäthylester" $C_6H_{11}O_4N = HN(CO_2\cdot C_2H_5)_2$ *(S. 27).* *B.* Aus Oxalsäure-äthylester-azid beim Erwärmen mit absol. Alkohol (CURTIUS, *J. pr.* [2] **91**, 434). — F: 49—50°. Kp_{12}: 132—133°.

N-Chlor-carbamidsäureäthlester, N-Chlor-urethan $C_3H_6O_2NCl = ClNH\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ [1]). *B.* Bei Einw. von Chlor auf eine kalte wäßr. Lösung von Urethan (DATTA, GUPTA, *Am. Soc.* **36**, 386) in Gegenwart von ZnO (LAUTENSCHLÄGER, *Bio. Z.* **96**, 82). — Stechend riechendes, gelbliches oder grüngelbes Öl. Kp_{20}: 68° bezw. 72° (L., Priv.-Mitt.); Kp: 99° (Zers.); n_D^{30}: 1,442 (D., G.). — Bei Einw. von Wasser und Alkalien entsteht eine Verbindung $C_7H_{15}O_4N_2Cl$ [2]) (F: 147°) (DATTA, GUPTA, *Am. Soc.* **37**, 575). Gibt mit Benzylamin je nach den Mengenverhältnissen Benzylchloramin oder Benzyl-dichloramin, mit Benzamid N-Chlor-benzamid (D., G.). Greift die Epidermis stark an (D., G.).

N.N-Dichlor-carbamidsäureäthylester, N.N-Dichlor-urethan $C_3H_5O_2NCl_2 = Cl_2N\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Durch Einw. von Chlor auf in Wasser suspendiertes Äthylidendiurethan (DATTA, GUPTA, *Am. Soc.* **37**, 574). — Stechend riechendes gelbes Öl. D^{30}: 1,304. n_D^{30}: 1,454. Greift die Epidermis an.

Carbamidsäurepropylester $C_4H_9O_2N = H_2N\cdot CO_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_3$ *(S. 28).* *B.* Neben Propylallophanat beim Einleiten von Cyansäure-Dampf in abgekühlten Propylalkohol (BÉHAL, *Bl.* [4] **25**, 480). — F: 55,5° (BE.), 60,5° (BRUNEL, *B.* **44**, 1002).

Carbamidsäure-[γ-chlor-β-brom-propyl]-ester $C_4H_7O_2NClBr = H_2N\cdot CO_2\cdot CH_2\cdot CHBr\cdot CH_2Cl$. *B.* Aus Acetyl-carbamidsäure-[γ-chlor-β-brom-propyl]-ester bei Einw. von kalter wäßr. Kalilauge (JOHNSON, GUEST, *Am.* **44**, 464). — Platten (aus verd. Alkohol). F: 93°. Sehr leicht löslich in Alkohol, unlöslich in Wasser.

Acetyl-carbamidsäure-[β.γ-dichlor-propyl]-ester $C_6H_9O_3NCl_2 = CH_3\cdot CO\cdot NH\cdot CO_2\cdot CH_2\cdot CHCl\cdot CH_2Cl$. *B.* Aus β.γ-Dichlor-propylalkohol bei Einw. von Acetylisocyanat in Äther (JOHNSON, GUEST, *Am.* **44**, 463). — Prismen (aus Benzol). F: 64—65°. Sehr leicht löslich in Benzol, Alkohol, Aceton, unlöslich in Ligroin. Ist in kaltem Alkali unverändert löslich.

---

[1]) Vgl. dazu nach dem Literatur-Schlußtermin des Ergänzungswerkes [1. I. 1920] TRAUBE, GOCKEL (*B* **56**, 384), die Kp_{30}: 101—102° finden.

[2]) Es ist trotz der abweichenden Analyse (die Formel widerspricht auch dem Gesetz der paaren Atomzahlen) kaum zweifelhaft, daß diese Verbindung mit Chloräthyliden-diurethan $CH_2Cl\cdot CH(NH\cdot CO_2\cdot C_2H_5)_2$ (Hptw. Bd. III, S. 24) identisch ist (vgl auch TRAUBE, GOCKEL, *B.* **56**, 384).

Acetyl-carbamidsäure-[γ-chlor-β-brom-propyl]-ester $C_6H_9O_3NClBr = CH_3\cdot CO\cdot NH\cdot CO_2\cdot CH_2\cdot CHBr\cdot CH_2Cl$. *B.* Aus γ-Chlor-β-brom-propylalkohol bei Einw. von Acetylisocyanat in Äther (JOHNSON, GUEST, *Am.* **44**, 464). — Prismen (aus Benzol + Ligroin). F: 60°. Leicht löslich in Alkohol und Benzol. — Geht bei Einw. von kalter wäßr. Kalilauge in Carbamidsäure-[γ-chlor-β-brom-propyl]-ester über.

N-Chlor-carbamidsäurepropylester $C_4H_8O_2NCl = ClNH\cdot CO_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_3$. *B.* Durch Einw. der berechneten Menge Chlor auf Carbamidsäurepropylester in wäßr. Lösung (DATTA, GUPTA, *Am. Soc.* **37**, 572). — Hellgelbes Öl. D^{20}: 1,269. n_D^{20}: 1,454. Leicht löslich in organischen Lösungsmitteln. — Gibt mit Benzylamin je nach den Mengenverhältnissen N-Chlor- oder N.N-Dichlor-benzylamin, mit Benzamid N-Chlor-benzamid. — Greift die Epidermis an.

N.N-Dichlor-carbamidsäurepropylester $C_4H_7O_2NCl_2 = Cl_2N\cdot CO_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_3$. *B.* Bei der Einw. von überschüssigem Chlor auf Carbamidsäurepropylester in Wasser (DATTA, GUPTA, *Am. Soc.* **37**, 572). — Hellgelbes Öl.

Carbamidsäure-[β.β'-dichlor-isopropyl]-ester $C_4H_7O_2NCl_2 = H_2N\cdot CO_2\cdot CH(CH_2Cl)_2$ *(S. 29)*. *B.* Aus α-Dichlorhydrin und Carbamidsäurechlorid unter Kühlung (Chem. Fabr. Dr. BECKMANN, D.R.P. 271737; *C.* **1914** I, 1318; *Frdl.* **11**, 950). — Bitter schmeckende Nadeln; F: 82—83° (B.), 82° (unkorr.) (MAASS, *Bio. Z.* **43**, 68). Wasser von Zimmertemperatur löst ca. 0,75%, von 70° ca. 6%; leicht löslich in Alkohol, Äther, Chloroform, Glycerin und Ölen (M.). — Bei langem Kochen der wäßr. Lösung werden Spuren von HCl abgespalten (M.). Über die physiologische Wirkung vgl. B.; M.

Acetyl-carbamidsäure-[β.β'-dichlor-isopropyl]-ester $C_6H_9O_3NCl_2 = CH_3\cdot CO\cdot NH\cdot CO_2\cdot CH(CH_2Cl)_2$. *B.* Aus Acetylisocyanat und α-Dichlorhydrin in Äther (JOHNSON, GUEST, *Am.* **44**, 459). — Nadeln (aus 95%igem Alkohol). F: 100°. Löslich in Benzol, heißem Wasser, Alkohol. — Gibt bei der Einw. von konz. Kalilauge 5-Chlormethyl-oxazolidon-(2).

Carbamidsäurebutylester $C_5H_{11}O_2N = H_2N\cdot CO_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_3$. *B.* Neben Butylallophanat beim Einleiten von Cyansäure-Dampf in abgekühlten Butylalkohol (BÉHAL, *Bl.* [4] **25**, 480; vgl. Organic Syntheses **9** [New York 1929], S. 24). — F: 51,6°.

Carbamidsäureisobutylester $C_5H_{11}O_2N = H_2N\cdot CO_2\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)_2$ *(S. 29)*. *B.* Analog dem Butylester (BÉHAL, *Bl.* [4] **25**, 480). — F: 59,5° (BE.), 64,4° (BRUNEL, *B.* **44**, 1002), 64—65° (SCHMIDT, *Ph. Ch.* **58**, 514).

Chloracetyl-carbamidsäureisobutylester $C_7H_{12}O_3NCl = CH_2Cl\cdot CO\cdot NH\cdot CO_2\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)_2$ *(S. 29)*. F: 78° (VOSWINKEL, D.R.P. 266121; *C.* **1913** II, 1632; *Frdl.* **11**, 942).

Bromacetyl-carbamidsäureisobutylester $C_7H_{12}O_3NBr = CH_2Br\cdot CO\cdot NH\cdot CO_2\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Aus Carbamidsäureisobutylester und Bromacetylbromid (VOSWINKEL, D.R.P. 266121; *C.* **1913** II, 1632; *Frdl.* **11**, 942). — F: 87°.

N-Chlor-carbamidsäureisobutylester $C_5H_{10}O_2NCl = ClHN\cdot CO_2\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Durch Einw. der berechneten Menge Chlor auf Carbamidsäureisobutylester in Wasser (DATTA, GUPTA, *Am. Soc.* **37**, 573). — Hellgelbes Öl. Kp: 140° (Zers.). D^{30}: 1,156. n_D^{30}: 1,446.

Carbamidsäure-tert.-amylester $C_6H_{13}O_2N = H_2N\cdot CO_2\cdot C(CH_3)_2\cdot CH_2\cdot CH_3$. *B.* Aus der Natriumverbindung des Amylenhydrats und Carbamidsäurechlorid in Benzol (Chininfabr. ZIMMER & Co., D.R.P. 245491; *C.* **1912** I, 1407; *Frdl.* **10**, 1168). Man behandelt Äthylmagnesiumbromid mit Amylenhydrat in Äther und läßt auf das Reaktionsprodukt Carbamidsäurechlorid in Benzol einwirken (Z. & Co.). Man läßt Carbamidsäurechlorid in Benzol in Gegenwart von Dimethylanilin oder Soda auf Amylenhydrat einwirken (Chininfabr. Z. & Co., D. R. P. 246298; *C.* **1912** I, 1647; *Frdl.* **10**, 1169). Aus Chlorameisensäure-tert.-amylester und Ammoniak in Äther (MERCK, D.R.P. 254472; *C.* **1913** I, 346; *Frdl.* **11**, 948). — Leicht flüchtige Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 85—87° (M.), 83—86° (Z. & Co.). Leicht löslich in den meisten organischen Lösungsmitteln, schwer in Benzin und in Wasser (Z. & Co.).

Carbamidsäureisoamylester $C_6H_{13}O_2N = H_2N\cdot CO_2\cdot C_5H_{11}$ *(S. 30)*. *B.* Analog dem Butylester (BÉHAL, *Bl.* [4] **25**, 480). — F: 59°. — $HgN\cdot CO_2\cdot C_5H_{11}$. *B.* Aus Quecksilberacetat und Carbamidsäureisoamylester in alkoh. Lösung (PIERONI, *G.* **41** II, 756). Warzenartig gruppierte Nadeln. F: 165° (Zers.). Löslich in Chloroform, sonst sehr wenig löslich.

[β.β.β-Trichlor-α-oxy-äthyl]-carbamidsäureisoamylester, Chloralcarbamidsäureisoamylester $C_8H_{14}O_3NCl_3 = CCl_3\cdot CH(OH)\cdot NH\cdot CO_2\cdot C_5H_{11}$. *B.* Beim Erwärmen von Carbamidsäureisoamylester und Chloral (FEIST, *B.* **45**, 954). — Krystalle (aus Ligroin). F: 105—106°. — Liefert mit NaOH und Acetanhydrid Anhydro-chloralcarbamidsäureisoamylester (s. u.).

Anhydro-chloralcarbamidsäureisoamylester $C_{16}H_{26}O_5N_2Cl_6 = C_5H_{11}\cdot O_2C\cdot NH\cdot CH(CCl_3)\cdot O\cdot CH(CCl_3)\cdot NH\cdot CO_2\cdot C_5H_{11}$. *B.* Bei der Einw. von NaOH und Acetanhydrid auf Chloralcarbamidsäureisoamylester (FEIST, *B.* **45**, 954). — Nadeln (aus Petroläther). F: 81°.

N.N-Dichlor-carbamidsäureisoamylester $C_6H_{11}O_2NCl_2 = Cl_2N \cdot CO_2 \cdot C_5H_{11}$. *B.* Bei der Einw. von Chlor auf Carbamidsäureisoamylester in Wasser (DATTA, GUPTA, *Am. Soc.* **37**, 573). — Gelbes Öl. Nicht unzersetzt destillierbar. D^{30}: 1,156. n_D^{30}: 1,452. Löslich in den gebräuchlichen Lösungsmitteln.

Carbamidsäure-n-hexylester $C_7H_{15}O_2N = H_2N \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3$. *B.* Analog dem Butylester (BÉHAL, *Bl.* [4] **25**, 480). — F: 65°.

Carbamidsäureester des Äthylisopropylcarbinols $C_7H_{15}O_2N = H_2N \cdot CO_2 \cdot CH(C_2H_5) \cdot CH(CH_3)_2$ *(S. 30)*. *B.* Analog dem Butylester (BÉHAL, *Bl.* [4] **25**, 480). — F: 109°.

Carbamidsäureester des Methyldiäthylcarbinols $C_7H_{15}O_2N = H_2N \cdot CO_2 \cdot C(CH_3)(C_2H_5)_2$. *B.* Aus Methyldiäthylcarbinol und Carbamidsäurechlorid in Äther (Chininfabr. ZIMMER & Co., D.R.P. 245491; *C.* **1912** I, 1407; *Frdl.* **10**, 1168). Aus dem Chlorameisensäureester des Methyldiäthylcarbinols und Ammoniak in Äther (MERCK, D.R.P. 254472; *C.* **1913** I, 346; *Frdl.* **11**, 948). — Campherartig riechende Nadeln (aus 30%igem Alkohol). F: 61° (M.).

Carbamidsäure-n-heptylester $C_8H_{17}O_2N = H_2N \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot [CH_2]_5 \cdot CH_3$. *B.* Analog dem Butylester (BÉHAL, *Bl.* [4] **25**, 480). — F: 65,6°.

Carbamidsäure-n-octylester $C_9H_{19}O_2N = H_2N \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot [CH_2]_6 \cdot CH_3$. *B.* Analog dem Butylester (BÉHAL, *Bl.* [4] **25**, 480). — F: 67°.

Carbamidsäure-n-nonylester $C_{10}H_{21}O_2N = H_2N \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot [CH_2]_7 \cdot CH_3$. *B.* Analog dem Butylester (BÉHAL, *Bl.* [4] **25**, 480). — F: 69°.

Carbamidsäure-n-decylester $C_{11}H_{23}O_2N = H_2N \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot [CH_2]_8 \cdot CH_3$. *B.* Analog dem Butylester (BÉHAL, *Bl.* [4] **25**, 480). — F: 67°.

Carbamidsäure-n-dodecylester $C_{13}H_{27}O_2N = H_2N \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot [CH_2]_{10} \cdot CH_3$. *B.* Analog dem Butylester (BÉHAL, *Bl.* [4] **25**, 480). — F: 77°.

Acetylcarbamidsäureallylester $C_6H_9O_3N = CH_3 \cdot CO \cdot NH \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot CH:CH_2$. *B.* Aus Allylalkohol und Acetylisocyanat in Äther (JOHNSON, GUEST, *Am.* **44**, 463). — Prismen (aus Benzol + Ligroin). F: 64°. Sehr leicht löslich in Benzol, Alkohol und Chloroform.

„Aminocarbonylschweflige Säure" $CH_3O_4NS = H_2N \cdot CO \cdot O \cdot SO_2H$ oder $H_2N \cdot CO \cdot SO_3H$(?). *B.* Das Kaliumsalz entsteht aus $KHSO_3$ und Kaliumcyanat in konzentrierter wäßriger Lösung unter Kühlen (J. D. RIEDEL, D.R.P. 290426; *C.* **1916** I, 535; *Frdl.* **12**, 103). — KCH_2O_4NS. Prismen (aus Wasser). In alkal. Lösung ziemlich beständig. Die wäßr. Lösung zersetzt sich nach einiger Zeit unter CO_2-Entwicklung, die Zersetzung wird beschleunigt durch Erhitzen oder durch Zusatz von verd. Mineralsäuren.

Carbamidsäurechlorid, „Harnstoffchlorid" $CH_2ONCl = H_2N \cdot COCl$ *(S. 31)*. *Darst.* Man leitet trocknen Chlorwasserstoff über erhitzte Cyanursäure (GATTERMANN, ROSSOLYMO, *B.* **23**, 1190; G., *B.* **32**, 1117). — Gibt beim Erwärmen auf 30° Allophansäurechlorid; beim Erwärmen auf 60° oder auf höhere Temperaturen entsteht Carbaminylallophansäurechlorid $H_2N \cdot CO \cdot NH \cdot CO \cdot NH \cdot COCl$ (Chininfabr. ZIMMER & Co., D.R.P. 238961; *C.* **1911** II, 1285; *Frdl.* **10**, 109).

[Diäthylbromacetyl]-carbamidsäurechlorid $C_7H_{11}O_2NClBr = (C_2H_5)_2CBr \cdot CO \cdot NH \cdot COCl$. *B.* Aus [Diäthylbromacetyl]-urethan und PCl_5 (BAYER & Co., D. R. P. 249906; *C.* **1912** II, 652; *Frdl.* **11**, 935). — Flüssigkeit. Kp_{20}: 90—98°.

[Diäthylbromacetyl]-carbamidsäurebromid $C_7H_{11}O_2NBr_2 = (C_2H_5)_2CBr \cdot CO \cdot NH \cdot COBr$. *B.* Aus [Diäthylbromacetyl]-urethan und PBr_5 (BAYER & Co., D. R. P. 253159; *C.* **1912** II, 1954; *Frdl.* **11**, 935).

Nitril bezw. Monoimid der Kohlensäure.

Cyansäure bezw. Isocyansäure CHON = HO·C:N bezw. O:C:NH *(S. 31)*.

Bildungen der Cyansäure bezw. ihrer Salze (Metallcyanate). Freie Cyansäure entsteht beim Erhitzen von Azodicarbonamid mit P_2O_5 (DIELS, PAQUIN, *B.* **46**, 2005). Cyansaure Salze entstehen: Beim Glühen von Nitriten mit Kohle (LIDOW, Ж. **43**, 651; *C.* **1911** II, 273). Durch Einw. von Chlor oder Brom auf Alkalicyanid-Lösungen (J. D. RIEDEL, D.R.P. 314629; *C.* **1919** IV, 913). Aus Kaliumrhodanid und H_2O_2 in alkal. Lösung (CASOLARI, *G.* **40** II, 22). Bei der Oxydation von Glycerin, Formaldehyd, Glucose und Glykokoll mit wäßr. $KMnO_4$-Lösung in Gegenwart von NH_3, desgleichen bei der Oxydation von Eiweißstoffen (FOSSE, *C. r.* **168**, 1165; **169**, 92; *Bl.* [4] **29**, 168). Durch Erhitzen von Harnstoff über den Schmelzpunkt (WERNER, *Soc.* **103**, 1019) oder im Vakuum auf 160—190° (ESCALES, KOEPKE, *J. pr.* [2] **87**, 273; E., *Ch. Z.* **35**, 595). Beim Eindampfen einer wäßr. Lösung von Harnstoff und Silbernitrat (WÖHLER, LIEBIG, *A.* **26**, 301). Bei der Einw. von salpetriger Säure auf Harnstoffnitrat in Gegenwart von Silbernitrat (WERNER, *Soc.* **111**, 865). Aus Kohlensäure-diäthylester-imid beim Kochen mit alkoh. Kalilauge (NEF, *A.* **287**, 288) oder beim Aufbewahren mit festem Ätzkali bei gewöhnlicher Temperatur (HOUBEN, SCHMIDT, *B.* **46**, 2457). Aus

Nitrosoarylharnstoffen $Ar\cdot N(NO)\cdot CO\cdot NH_2$ und Phenolen in alkal. Lösung (HAAGER, *M.* 32, 1100). Natriumcyanat entsteht bei der Einw. von Natriumhypochlorit auf α-Oxy-säureamide (WEERMAN, *R.* 37, 17).

Elektrolytische Dissoziationskonstante k bei 0°: $1{,}2\times10^{-4}$ (NAUMANN, *Z. El. Ch.* 16, 776). Alkalicyanate reagieren gegen Phenolphthalein neutral (MAUGUIN, SIMON, *C. r.* 169, 385). — Zur Polymerisation der Cyansäure zu Cyanursäure und Cyamelid vgl. WERNER, *Soc.* 103, 1016. Kaliumcyanat gibt bei 700° in 2 Stunden ca. 20%, bei 900° ca. 50% KCN (PORTEVIN, *C. r.* 161, 309). Geht bei 400° unter Einw. von trocknem Wasserstoff in Kaliumcyanid über (LIDOW, Ж. 43, 650; *C.* 1911 II, 273). Gleichgewicht der Reaktion $KCNO+CO \rightleftarrows KCN+CO_2$ zwischen 450° und 550°: LEWIS, BRIGHTON, *Am. Soc.* 40, 483. Kaliumcyanat gibt in wäßr. Lösung mit überschüssigem Brom KBr, NH_4Br, N_2 und CO_2 (NORMAND, CUMMING, *Soc.* 101, 1863). Silbercyanat gibt beim Erhitzen mit Jod in Gegenwart von Wasser AgI, $AgIO_3$, CO_2 und Harnstoff, mit Bromwasser bei gewöhnlicher Temperatur CO_2, Stickstoff, AgBr, NH_4Br, Harnstoff und Ammoniumcyanurat und etwas unterbromige Säure (N., C., *Soc.* 101, 1856, 1860). Beim Ansäuern einer wäßr. Lösung von Alkalicyanat und -nitrit entstehen CO_2, Stickstoff und Stickoxyd (WERNER, *Soc.* 111, 865). Kaliumcyanat gibt mit $KHSO_3$ in konzentrierter wäßriger Lösung das Kaliumsalz der „aminocarbonylschwefligen Säure" (S. 15) (J. D. RIEDEL, D.R.P. 290426; *C.* 1916 I, 535; *Frdl.* 12, 103). Kaliumcyanat liefert mit Acetanhydrid in siedendem Äther Diacetamid bezw. die Verbindung $C_6H_9O_3N$ (Ergw. Bd. II, S. 83) (BRUNNER, *B.* 47, 2672; *M.* 36, 517), mit Buttersäureanhydrid bei 120° Dibutyramid (MILLER, *M.* 36, 930). Bei der Einw. von Kaliumcyanat und Essigsäure auf das Kaliumsalz der Thioglykolsäure in wäßr. Lösung entsteht das Salz der Carbaminthioglykolsäure (Syst. No. 220) (ANDREASCH, *M.* 38, 204). Einw. von Kaliumcyanat auf Benzalazin in Eisessig: BAILEY, MOORE, *Am. Soc.* 39, 286. Kaliumcyanat kondensiert sich mit dem Sulfomethylat des 5-Phenyl-isoxazols zu 1-Methyl-4-phenyl-uracil (Syst. No. 3592) und 4-Amino-1-methyl-5-benzoyl-uracil (Syst. No. 3632) (KNUST, MUMM, *B.* 50, 570).

Verwendung von Cyansäure als Reagenz auf Hydroxylgruppen (Bildung von Allophanaten): BÉHAL, *C. r.* 168, 945; *Bl.* [4] 25, 473. Verwendung von Kaliumcyanat zur Carburierung des Stahls: PORTEVIN, *C. r.* 165, 181.

Bestimmung von Cyansäure in Form des Silbersalzes: WALKER, HAMBLY, *Soc.* 67, 747; FOSSE, *C. r.* 169, 92. Acidimetrische Bestimmung von Natriumcyanat: MAUGUIN, SIMON, *C. r.* 169, 385.

Salze der Cyansäure (Cyanate). NH_4CON. *B.* Aus Kaliumcyanat und Ammoniumsulfat beim Erwärmen auf 150—220° unter 10 mm Druck (ESCALES, KOEPKE, *J. pr.* [2] 87, 272). F: 88° (Zers.). Leicht löslich in Alkohol und Wasser. Das Gleichgewicht $NH_4CON \rightleftarrows CO(NH_2)_2$ ist in wäßr. Lösung stark nach der Seite des Harnstoffs verschoben. In 0,1 n-wäßr. Harnstofflösung werden bei 100° ca. 4—5% in Ammoniumcyanat verwandelt; in einer 0,1 n-wäßr. Ammoniumcyanatlösung werden bei 100° 92% in Harnstoff verwandelt (WALKER, HAMBLY, *Soc.* 67, 746; weitere Literatur s. *Hptw.*). Geschwindigkeit der Umwandlung von Ammoniumcyanat in Harnstoff in wäßr. Lösung bei 25°: DUNSTAN, MUSSELL, *Soc.* 99, 568; bei 40°: E. E. WALKER, *Pr. Roy. Soc.* [A] 87, 543; *C.* 1913 I, 896. Die Umwandlungsgeschwindigkeit in wäßr. Lösung wird durch Zusatz von Alkohol mit steigender Konzentration beschleunigt (ROSS, *Soc.* 105, 690; vgl. a. BURROWS, FAWSITT, *Soc.* 105, 611; E. E. W.); noch stärker beschleunigend wirken Propylalkohol und Isobutylalkohol (E. E. W.). Zum Mechanismus der Umwandlung von Ammoniumcyanat in Harnstoff vgl. ARMSTRONG, HORTON, *Pr. Roy. Soc.* [B] 85, 110; *C.* 1912 II, 1034; CHATTAWAY, *Soc.* 101, 172; WHEELER, *Am. Soc.* 34, 1269; WERNER, *Soc.* 103, 1010. — NaCON. Liefert in 0,2 n-wäßr. Lösung bei 80° CO_3'', $NH_4^{\cdot}$ und Harnstoff; Kinetik dieser Reaktion: O. MASSON, I. MASSON, *Ph. Ch.* 70, 303. — KCON. Bei 25° lösen sich in 1000 g Wasser 750 g KCON (LEWIS, BRIGHTON, *Am. Soc.* 40, 487). Schwer löslich in flüssigem Ammoniak, unlöslich in flüssigem Schwefeldioxyd (FRIEDRICHS, *Am. Soc.* 35, 1875; *Z. anorg. Ch.* 84, 390). Bildet mit KCN ein Eutektikum bei 282° und 14,6 Gew.-% KCN (LEWIS, BRIGHTON, *Am. Soc.* 40, 484). Liefert in verd. wäßriger Lösung bei 80° CO_3'', $NH_4^{\cdot}$ und Harnstoff; Kinetik dieser Reaktion: O. MASSON, I. MASSON, *Ph. Ch.* 70, 303. — AgCON. Lichtempfindlichkeit: KROPF, *C.* 1919 IV, 168. — $AgCON+NH_3$. *B.* Aus Silbercyanat und NH_3 bei 25° (PETERS, *B.* 41, 3182; *Z. anorg. Ch.* 77, 154). Gibt das Ammoniak im Vakuum ab. — $AgCON+2NH_3$. *B.* Aus Silbercyanat und NH_3 bei 10° (BRUNI, LEVI, *G.* 46 II, 34). — $Ca(CON)_2$. Gibt mit Wasser bei 80° $CaCO_3$ und Harnstoff; Kinetik dieser Reaktion: O. MASSON, I. MASSON, *Ph. Ch.* 70, 302. — $Ba(CON)_2$. Gibt mit Wasser bei 80° $BaCO_3$ und Harnstoff; Kinetik dieser Reaktion: O. M., I. M., *Ph. Ch.* 70, 295. — HgCON. *B.* Aus Kaliumcyanat und Mercuronitrat in verdünnter wäßriger Lösung (KNOLL & Co., D.R.P. 275200; *C.* 1914 II, 277; *Frdl.* 11, 938). Pulver. — $UO_2(CON)_2$. *B.* Aus $K_2[UO_2(CON)_4]$ und viel $UO_2(NO_3)_2$ in Wasser nach Alkoholzusatz (PASCAL, *Bl.* [4] 15, 14; *C. r.* 157, 933). Goldgelb. Kryoskopie der Gemische mit KCON: P. — $K(UO_2)(CON)_3$. *B.* Aus $K_2[UO_2(CON)_4]$ und KCON in Wasser (P.). Gelb. — $K_2[UO_2(CON)_4]$. *B.* Aus 4 Mol KCON und 1 Mol $UO_2(NO_3)_2$ in 70%igem Alkohol (P.). Gelbes Pulver, fluresciert grünlich.

Sehr leicht löslich in Wasser. Kryoskopisches Verhalten der Gemische mit KCON: P. Geht in wäßr. Lösung in die schwer lösliche Verbindung $K(UO_2)_2(CON)_5$ über. — $K_2[Co(CON)_4]$. Kryoskopie der Gemische mit KCON: PASCAL, *Bl.* [4] **15**, 18.

Cyamelid (unlösliche Cyansäure) $C_3H_3O_3N_3$ *(S. 35)*. Über den Mechanismus der Bildung aus Cyansäure vgl. WERNER, *Soc.* **103**, 1016.

Cyanursäure $\begin{matrix} CO\cdot NH\cdot CO \\ | \qquad\quad | \\ NH\cdot CO\cdot NH \end{matrix}$ bezw. $\begin{matrix} C(OH){:}N\cdot C\cdot OH \\ | \qquad\quad \| \\ N{:}C(OH)\cdot N \end{matrix}$ s. Syst. No. 3889.

Chlormethylisocyanat, Chlormethylcarbonimid $C_2H_2ONCl = OC{:}N\cdot CH_2Cl$ *(S. 36)*. *B.* Aus Chloracetylbromid und Natriumazid in Toluol bei 70—80° (OLIVERI-MANDALÀ, NOTO, *G.* **43** I, 515). — Kp: 80—81°.

Brommethylisocyanat, Brommethylcarbonimid $C_2H_2ONBr = OC{:}N\cdot CH_2Br$. *B.* Aus Bromacetylbromid und Natriumazid in Benzol bei 60° (OLIVERI-MANDALÀ, NOTO, *G.* **43** I, 516). — Polymerisiert sich beim Erwärmen unter Abscheidung einer festen Masse.

Acetaminomethylisocyanat, Acetaminomethylcarbonimid $C_4H_6O_2N_2 = OC{:}N\cdot CH_2\cdot NH\cdot CO\cdot CH_3$ *(S. 36)*. Konnte von CURTIUS (*J. pr.* [2] **94**, 118) nicht wieder erhalten werden.

Azidomethylisocyanat, Azidomethylcarbonimid $C_2H_2ON_4 = OC{:}N\cdot CH_2\cdot N_3$. *B.* Aus Natriumazid und Azidoacetylchlorid in Äther beim allmählichen Erwärmen (FORSTER, MÜLLER, *Soc.* **97**, 1062). — Äußerst stechend riechendes Öl. Kp_{32}: 44—45°; Kp_{19}: 35,5°. D^{18}: 1,2580. — Sodalösung spaltet leicht Stickstoffwasserstoffsäure ab. Bei Einw. von Wasser entstehen die Verbindungen $[C_2H_2ON_4]_x$, $C_5H_{10}O_4N_8$ und $C_3H_3ON_7$ (s. u.). Gibt mit NH_3 in Äther Azidomethyl-harnstoff und die Verbindung $C_4H_9O_2N_7$ (s. u.), mit Anilin N-Azidomethyl-N'-phenyl-harnstoff. — Greift die Schleimhäute und die Epidermis stark an.

Verbindung $[C_2H_2ON_4]_x$. *B.* Wurde einmal bei der Destillation von Azidomethylisocyanat beobachtet (FORSTER, MÜLLER, *Soc.* **97**, 1064). Entsteht in geringer Menge bei Einw. von Wasser auf Azidomethylisocyanat (F., M., *Soc.* **97**, 1063). — Nadeln (aus wäßr. Pyridin). F: 153° (Zers.). Löslich in kaltem Pyridin, sehr wenig löslich in heißem Chloroform und Aceton, unlöslich in siedendem Alkohol. — Mit Alkalien entstehen Formaldehyd, Cyansäure und Stickstoffwasserstoffsäure.

Verbindung $C_2H_3ON_7$, vielleicht Azidomethyl-carbamidsäureazid $N_3\cdot CH_2\cdot NH\cdot CO\cdot N_3$. *B.* Durch Einw. von Wasser auf Azidomethylisocyanat (FORSTER, MÜLLER, *Soc.* **97**, 1063). — Öl. Unlöslich in verd. Salzsäure. — Wird von konz. Schwefelsäure heftig zersetzt. Gibt bei der Einw. von verd. Na_2CO_3-Lösung eine feste Masse und Stickstoffwasserstoffsäure, beim Erhitzen mit 30%iger Kalilauge Formaldehyd, Kaliumazid und NH_3.

Verbindung $C_5H_{10}O_4N_8 = N_3\cdot CH_2\cdot NH\cdot CO\cdot O\cdot CH_2\cdot NH\cdot CO\cdot NH\cdot CH_2\cdot OH$(?). *B.* Durch Einw. von Wasser auf Azidomethylisocyanat (FORSTER, MÜLLER, *Soc.* **97**, 1063). — Feste Masse. Zersetzt sich bei 242°. Unlöslich in heißem Chloroform, Benzol und Pyridin. — Zerfällt beim Erhitzen mit 20%iger Kalilauge in Formaldehyd, Stickstoffwasserstoffsäure und NH_3.

Verbindung $C_4H_9O_2N_7 = N_3\cdot CH_2\cdot NH\cdot CO\cdot NH\cdot CH_2\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$(?). *B.* Bei der Einw. von NH_3 auf Azidomethylisocyanat in äther. Lösung (FORSTER, MÜLLER, *Soc.* **97**, 1066). — Krystalle. F: 227° (Zers.). Unlöslich in kaltem Aceton und kaltem Wasser. — Beim Erwärmen mit Wasser entsteht Stickstoffwasserstoffsäure. Bei Einw. von heißer 30%iger wäßr. Kalilauge entstehen Formaldehyd, Stickstoffwasserstoffsäure und NH_3.

Dichlormethylisocyanat, Dichlormethylcarbonimid $C_2HONCl_2 = OC{:}N\cdot CHCl_2$(?). *B.* Beim Erhitzen des Benzoylderivats der Dichloracethydroxamsäure auf 150° in einer Wasserstoffatmosphäre (JONES, SNEED, *Am. Soc.* **39**, 672). Aus Natriumazid und Dichlor-acetylchlorid in Benzol (J., S.). — Scharf riechendes Öl. Gibt mit Wasser HCl, CO_2 und HCN.

[Diäthylacetyl]-isocyanat $C_7H_{11}O_2N = (C_2H_5)_2CH\cdot CO\cdot N{:}CO$. *B.* Beim Erwärmen von Diäthylacetylchlorid und Mercurocyanat in Petroläther oder von Diäthylacetylbromid und Silbercyanat in Ligroin (BAYER & Co., D. R. P. 275215; *C.* **1914** II, 278; *Frdl.* **12**, 703). — Kp_{30}: 67—72°. Mischbar mit indifferenten Lösungsmitteln. — Gibt mit Wasser Diäthylacetamid, mit Ammoniak Diäthylacetyl-harnstoff. Das mit Brom in Petroläther erhaltene Reaktionsprodukt gibt mit wäßr. Ammoniak [Diäthylbromacetyl]-harnstoff (B. & Co., D. R. P. 282097; *C.* **1915** I, 409; *Frdl.* **12**, 703).

Carbomethoxy-isocyanat, Carbomethoxy-carbonimid $C_3H_3O_3N = OC{:}N\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Beim Erhitzen von Cyanamiddicarbonsäuredimethylester mit P_2O_5 im Vakuum auf 120—150° (DIELS, GOLLMANN, *B.* **44**, 3162). — Flüssigkeit von stechendem Geruch. Kp: 97—98°. Löslich in Äther. — Geht beim Aufbewahren in eine weiße krystallinische Masse über. Gibt mit Anilin in Äther Phenylallophansäuremethylester.

Carbäthoxy-isocyanat, Carbäthoxy-carbonimid $C_4H_5O_3N = OC{:}N\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ *(S. 36)*. *B.* Beim Erhitzen von Cyanamiddicarbonsäurediäthylester mit P_2O_5 im Vakuum auf 120° (DIELS, GOLLMANN, *B.* **44**, 3161).

Kohlensäure-dimethylester-chlorimid, „Chlorimidokohlensäure-dimethylester" $C_3H_6O_2NCl = (CH_3\cdot O)_2C:NCl$ *(S. 37)*. F: 20°; Kp_{13}: 63—64° (HOUBEN, SCHMIDT, *B.* **46**, 2453).

Kohlensäure-diäthylester-imid, „Imidokohlensäurediäthylester" $C_5H_{11}O_2N = (C_2H_5\cdot O)_2C:NH$ *(S. 37)*. Das von SANDMEYER (*B.* **19**, 862) und NEF (*A.* **287**, 286) dargestellte Kohlensäurediäthylesterimid ist das durch Urethan verunreinigte Hydrat des Kohlensäurediäthylesterimids (HOUBEN, SCHMIDT, *B.* **46**, 2447). — *B.* Bei der Einw. von Kaliumarsenit auf Kohlensäurediäthylesterchlorimid in alkal. Lösung unter Kühlung; dem entstandenen Hydrat wird durch Aufnehmen in Äther und Behandeln der Lösung mit festem Ätzkali und Natriumsulfat das Wasser entzogen (HOUBEN, SCHMIDT, *B.* **46**, 2453). — Kp_{12}: 40°. D^{22}: 0,9637. In kaltem Wasser unter Hydratbildung und Erwärmung leichter löslich als in heißem Wasser. Wird durch Kalilauge aus der wäßr. Lösung abgeschieden und langsam zersetzt. — Bildet beim Aufbewahren unter Luftabschluß Diäthylcarbonat und eine Verbindung vom Schmelzpunkt 98—99°. Liefert beim Kochen mit Wasser Urethan, Diäthylcarbonat und NH_3, beim Kochen mit wäßr. Kalilauge oder K_2CO_3-Lösung NH_3 und Kohlendioxyd, beim Aufbewahren mit festem Ätzkali Kaliumcyanat. Gibt mit Jod-Kaliumjodid-Lösung und Kalilauge Kohlensäurediäthylester-jodimid. Gibt mit H_2S in Äther ein krystallisiertes Salz. Mit Hydroxylaminhydrochlorid entsteht Kohlensäurediäthylester-oxyimid (H., SCH.). Kohlensäurediäthylester-imid liefert mit CH_3I in Gegenwart von K_2CO_3-Lösung Kohlensäurediäthylester-methylimid (SCHENCK, *Ar.* **249**, 469; *H.* **77**, 342). Liefert beim Erhitzen mit Methylamin in alkoh. Lösung im Rohr auf 100° N.N'-Dimethyl-guanidin, beim Erhitzen mit alkoh. Dimethylamin auf 130—140° N.N-Dimethyl-harnstoff (SCH., *Ar.* **249**, 466; *H.* **77**, 348, 368). Kondensiert sich mit Phenylisocyanat bezw. Phenylisothiocyanat zu den Verbindungen $C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot N:C(O\cdot C_2H_5)_2$ bezw. $C_6H_5\cdot NH\cdot CS\cdot N:C(O\cdot C_2H_5)_2$ (H., SCH., *B.* **46**, 2457).

Kohlensäure-diäthylester-chlorimid $C_5H_{10}O_2NCl = (C_2H_5\cdot O)_2C:NCl$ *(S. 37)*. F: 39°; Kp_{12}: 78—80° (HOUBEN, SCHMIDT, *B.* **46**, 2452). — Beständig gegen heiße wasserfreie H_2SO_4. Gibt in äther. Lösung mit konzentrierten wäßrigen Lösungen von K_2CO_3 und Hydroxylaminhydrochlorid Kohlensäurediäthylester-oxyimid.

Kohlensäure-diäthylester-jodimid $C_5H_{10}O_2NI = (C_2H_5\cdot O)_2C:NI$. *B.* Aus Kohlensäurediäthylester-imid in 33%iger Kalilauge und Jod-Kaliumjodid-Lösung (HOUBEN, SCHMIDT, *B.* **46**, 2455). — Gelbe Krystalle. Löslich in Alkohol, Äther und Petroläther. — Sehr unbeständig gegen Säuren und Ammoniak. Ammoniakdämpfe fällen aus der Lösung Jodstickstoff. Reagiert in äther. Lösung mit $AgNO_3$ unter Bildung von AgI. Bei längerem Schütteln der Lösungen mit Quecksilber wird Jod abgespalten.

Kohlensäure-äthylester-isoamylester-imid $C_8H_{17}O_2N = C_2H_5\cdot O\cdot C(:NH)\cdot O\cdot C_5H_{11}$. *B.* Aus Cyanameisensäure-iminoäthyläther und Natriumisoamylat in Äther (JONES, OESPER, *Am. Soc.* **36**, 731). — Zersetzt sich bei der Destillation im Vakuum; wurde daher durch das bei der Einw. von Hydroxylamin entstehende Kohlensäure-äthylester-isoamylester-oxyimid (S. 46) nachgewiesen.

Chlorcyan, Cyanchlorid CNCl = ClC⋮N oder C:NCl *(S. 38)*. Zur Konstitution vgl. GRIGNARD, BELLET, *C. r.* **158**, 457. — *B.* Aus Natriumhypochlorit und salzsaurer NaCN-Lösung (MAUGUIN, SIMON, *C. r.* **169**, 474). (Bei der Einw. von Chlor auf Quecksilbercyanid ... (... WÖHLER, *A.* **73**, 220 Anm.); DRECHSEL, *J. pr.* [2] **8**, 328). Bei der Einw. von Chlor auf Ferricyankalium (CAMBI, *G.* **41** I, 161). Beim Erhitzen von Rhodaniden im Chlorstrom (LIEBIG, *Ann. Phys.* **15** [1829], 546, 548). — *Darst.* Durch Elektrolyse einer wäßr. Lösung von 1 Mol Blausäure und 1 Mol Salzsäure oder von 1 Mol NaCN und 1 oder 2 Mol Salzsäure an einer Graphitanode (MAUGUIN, SIMON, *C. r.* **169**, 475). Ein Gemisch von 50 g NaCN und 1 g Wasser wird in 75 cm^3 CCl_4 suspendiert und in die auf —5° abgekühlte Suspension unter Schütteln ein schneller Chlorstrom ca. 4½ Stdn. eingeleitet; explosive Nebenprodukte entstehen nicht (JENNINGS, SCOTT, *Am. Soc.* **41**, 1245). Man leitet Chlor in eine gekühlte wäßr. Lösung von 2 Mol NaCN und 1 Mol $Zn(CN)_2$ (M., S., *C. r.* **169**, 384; vgl. HELD, *Bl.* [3] **17**, 290). — F: —6,5°; Kp: +12,5°; D^0: 1,222 (M., S.). Ausdehnungskoeffizient: M., S., *C. r.* **169**, 476. — Gibt beim Erwärmen mit Benzol in Gegenwart von $AlCl_3$ in der Hauptsache Cyanurchlorid, wenig Benzonitril und andere Produkte (FRIEDEL, CRAFTS, *A. ch.* [6] **1**, 528). Trocknes Chlorcyan reagiert mit Anilin in der Wärme unter Bildung von salzsaurem N.N'-Diphenyl-guanidin (HOFMANN, *A.* **67**, 131, 134; WEITH, SCHRÖDER, *B.* **7**, 939); mit Anilin in absol. Äther unter Kühlung entstehen Phenylcyanamid und salzsaures Anilin (CAHOURS, CLOEZ, *A.* **90**, 92; *C. r.* **38**, 354). Beim Einleiten von Chlorcyan in nahezu siedendes Anilin entsteht Tetraphenylmelamin

$$\begin{array}{c} C_6H_5\cdot N\cdot C(:N\cdot C_6H_5)\cdot NH \\ C_6H_5\cdot N:\overset{|}{C}\text{——}NH\text{——}\overset{|}{C}:N\cdot C_6H_5 \end{array}$$

(WEITH, EBERT, *B.* **8**, 913). Chlorcyan bildet in äther. Lösung bei tropfenweisem Zusatz von Organomagnesiumverbindungen in der Hauptsache die entsprechenden Nitrile (GRIGNARD, *C. r.* **152**, 388; G., COURTOT, *Bl.* [4] **17**, 229; G., BELLET, *C. r.* **158**, 458; G., B., C., *A. ch.* [9] **4**, 42; vgl. auch G., B., *C. r.*

155, 45; G., B., C., *A. ch.* [9] 4, 53). — Verwendung als Gaskampfstoff: *C.* 1919 III, 1074; J. MEYER, Der Gaskampf und die chemischen Kampfstoffe, 2. Aufl. [Leipzig 1926], S. 400. — Bestimmung durch Titration mit Natronlauge: MAUGUIN, SIMON, *C. r.* 169, 385.

Bromcyan, Cyanbromid CNBr = BrC⋮N oder C:NBr *(S. 39)*. Zur Konstitution vgl. GRIGNARD, BELLET, *C. r.* 158, 460. — *B.* Bei der Einw. von überschüssigem Brom auf Kaliumrhodanid in wäßr. Lösung (KÖNIG, *J. pr.* [2] 84, 559). — F: 51—52° (GUARESCHI, *Fr.* 53, 495). — Gibt in verdünnter wäßriger Lösung auch nach längerem Aufbewahren mit Silbernitrat keinen Niederschlag (DIXON, TAYLOR, *Soc.* 103, 974). Reagiert mit Chromsäure unter Brom-Entwicklung (GUARESCHI, *Fr.* 53, 495; vgl. auch KÜSTER, THIEL, *Z. anorg. Ch.* 35, 43). Schwefelwasserstoff und Bromcyan reagieren in verdünnter wäßriger Lösung unter Bildung von Rhodanwasserstoff, HBr, HCN und Schwefel (DIXON, TAYLOR, *Soc.* 103, 975; vgl. CHATTAWAY, WADMORE, *Soc.* 81, 192, 196). Bei der Einw. auf Natriumthiosulfat in kalter wäßriger Lösung entstehen Blausäure, NaBr, Na_2SO_3, Na_2SO_4, Natriumtetrathionat und Natriumrhodanid (D., T., *Soc.* 103, 978). Bromcyan liefert in äther. Lösung bei 50—60° mit Stickstoffwasserstoffsäure Bromtetrazol (Syst. No. 4013) (OLIVERI-MANDALÀ, *G.* 41 I, 62). Bildet mit wäßr. Natriumazid-Lösung Cyanazid CN_4 (DARZENS, *C. r.* 154, 1232). Gibt beim Erhitzen mit Benzol im Rohr auf 220—240° Brombenzol und Blausäure (MERZ, WEITH, *B.* 10, 756). Bei der Einw. von frisch bereitetem Bromcyan auf aromatische Kohlenwasserstoffe in Gegenwart von Aluminiumchlorid entstehen Nitrile, z. B. aus Benzol Benzonitril (KARRER, ZELLER, *Helv.* 2, 483; vgl. auch SCHOLL, NÖRR, *B.* 33, 1052). Resorcin liefert mit Bromcyan in absol. Äther bei gleichzeitigem Einleiten von HCl in Gegenwart von Zinkchlorid ein Reaktionsprodukt, das nach dem Kochen mit Wasser 2.4-Dioxy-benzaldehyd gibt; analog reagiert Phloroglucin (K., *Helv.* 2, 92). Bei der Einw. auf Thioharnstoff in wäßr. $NaHCO_3$-Lösung entstehen HBr, Rhodanwasserstoff und Cyanamid; in stark saurer Lösung entstehen HBr, HCN und Bis-[imino-amino-methyl]-disulfid (Syst. No. 216) (D., T.). Bei der Einw. von Bromcyan auf Anilin entsteht je nach den Reaktionsbedingungen Phenylcyanamid (BAUM, *B.* 41, 524) oder N.N'-Diphenyl-guanidin (v. BRAUN, *B.* 42, 2046). Bromcyan kondensiert sich mit wenig Äthylendiamin unter Bildung von Äthylenguanidin $C_3H_7N_3$ (Syst. No. 3557), mit viel Äthylendiamin unter Bildung von Diäthylenguanidin $C_5H_9N_3$ (Syst. No. 3798) (PIERRON, *A. ch.* [9] 11, 361, 366). Zur Einw. auf o-, m- und p-Phenylendiamin vgl. P., *A. ch.* [8] 15, 182. Sterische Hinderung bei der Einw. auf tertiäre aromatische Amine und Diamine: v. BRAUN, KRUBER, *B.* 46, 3470. Bei der Einw. von Organomagnesiumverbindungen entstehen in der Hauptsache die entsprechenden Alkyl- bezw. Arylbromide und Nitrile nur in untergeordneter Menge (GRIGNARD, *C. r.* 152, 389; G., BELLET, *C. r.* 158, 458 Anm.; G., COURTOT, *Bl.* [4] 17, 229; G., B., C., *A. ch.* [9] 4, 31). — Verwendung als Gaskampfstoff: J. MEYER, Der Gaskampf und die chemischen Kampfstoffe, 2. Aufl. [Leipzig 1926], S. 402.

Jodcyan, Cyanjodid CNI = IC⋮N oder C:NI *(S. 41)*. Zur Konstitution vgl. GRIGNARD, BELLET, *C. r.* 158, 458. — Kryoskopisches Verhalten in $POCl_3$: WALDEN, *Z. anorg. Ch.* 68, 313. — Gleichgewicht der Reaktion $2CNI \rightleftarrows (CN)_2 + I_2$ zwischen 90° und 123°: LEWIS, KEYES, *Am. Soc.* 40, 472. Gleichgewicht der Reaktion $CNI + I' \rightleftarrows CN' + I_2$: KOVÁCH, *Ph. Ch.* 80, 107; L., KE. Cyanjodid reagiert mit Silberacetat in wäßr. Lösung langsam unter Bildung von AgCN, AgI und $AgIO_3$ (NORMAND, CUMMING, *Soc.* 101, 1864). Bei der Einw. von Organomagnesiumverbindungen entstehen die entsprechenden Alkyl- bezw. Aryljodide (GRIGNARD, *C. r.* 152, 389; G., B.).

Diamid der Kohlensäure, Carbamid.

Harnstoff $CH_4ON_2 = H_2N \cdot CO \cdot NH_2$ *(S. 42)*.

Literatur: E. A. WERNER, The chemistry of urea [London 1923]; R. FOSSE, L'Urée [Paris 1928]. — Zur Konstitution des Harnstoffs vgl. E. A. WERNER, *Soc.* 103, 1013; dagegen LECHER und Mitarbeiter (*A.* 438, 176; 445, 79; 456, 192).

Vorkommen und biochemische Bildung.

Übersicht über das Vorkommen von Harnstoff in Pflanzen: VERSCHAFFELT, *C.* 1914 I, 1509; FOSSE, *A. ch.* [9] 6, 197. Harnstoff konnte nachgewiesen werden in den Pilzen Tricholoma Georgii und Psalliota campestris, nicht aber in Lycoperdon Bovista (GORIS, MASCRÉ, *C. r.* 153, 1082). Harnstoff findet sich: in den Mycelien von Aspergillus niger und Penicillium glaucum (F., *C. r.* 156, 263); in Triticum, Secale, Beta vulgaris, Portulaca oleracea, Medicago sativa, Trifolium incarnatum, Ervum Lens, Lathyrus, Vicia Faba, Pisum sativum, Phaseolus vulgaris, Lactuca virosa (F., *A. ch.* [9] 6, 206). In Spinacia oleracea, Brassica oleracea, Brassica napus, Daucus Carota, Solanum tuberosum, Cucurbita maxima, Cucumis Melo, Cichorium Endivia (F., *C. r.* 155, 851). In keimenden Samen (F., *C. r.* 156, 567).

In wirbellosen Tieren, wie Actinie, Blutegel, Seestern, Muschel, Schnecke, Krebs, Seidenraupe, Ameise, Fliege sowie ihren Ausscheidungsprodukten (F., *C. r.* 157, 151; *A. ch.* [9] 6, 196). Harnstoff-Gehalt des Blutes von Süßwasser-Fischen: WILSON, ADOLPH, *J. biol. Chem.* 29, 407. Harnstoff-Gehalt des Hühnereies in verschiedenen Entwicklungsstadien: FRIDERICIA, *C.* 1912 I, 1578. Harnstoff-Menge im Enten- und Hühnerharn: SZALÁGYI, KRIWUSCHA, *Bio. Z.* 66, 126. Harnstoff-Gehalt des Blutes von Taube, Huhn, Meerschweinchen, Kaninchen: KARR, LEWIS, *Am. Soc.* 38, 1615; der Rinderleber: DANIEL-BRUNET, ROLLAND, *C. r.* 153, 901. Harnstoff-Gehalt der Kuhmilch: SCHMIDT-MÜLHEIM, *Pflügers Arch. Physiol.* 30 [1883], 379; DENIS, MINOT, *J. biol. Chem.* 38, 454; der Frauenmilch: D., TALBOT, M., *J. biol. Chem.* 39, 47; der menschlichen Amnionflüssigkeit: UYENO, *J. biol. Chem.* 37, 98. Harnstoff-Gehalt von normalen und pathologischen Placenten: HAMMETT, *J. biol. Chem.* 34, 515; 37, 105. Über den Harnstoff-Gehalt des menschlichen Blutes und anderer Körperflüssigkeiten vgl. z. B. FOLIN, DENIS, *J. biol. Chem.* 14, 29; MEILLÈRE, *C.* 1913 I, 835; MC LEAN, SELLING, *J. biol. Chem.* 19, 31; CULLEN, ELLIS, *J. biol. Chem.* 20, 511; BANG, *Bio. Z.* 72, 107; GETTLER, BAKER, *J. biol. Chem.* 25, 215; MYERS, FINE, *J. biol. Chem.* 37, 242; FEIGL, *Ar. Pth.* 83, 198, 265; vgl. auch F. FEIGL, W. WEISE in ABDERHALDENS Handbuch der biologischen Arbeitsmethoden Abt. IV, Teil 4 [Berlin-Wien 1927], S. 735. Über die Verteilung von Harnstoff im Blut vgl. A. KANITZ in C. OPPENHEIMER, Handbuch der Biochemie des Menschen und der Tiere, 2. Aufl., Bd. II [Jena 1925], S. 569. Über die Ausscheidung von Harnstoff im Harn von Menschen und Tieren unter verschiedenen physiologischen Bedingungen vgl. L. PINCUSSEN, ibid. Bd. V [1925], S. 501. Über Harnstoffausscheidung im Schweiß vgl. FR. N. SCHULZ, ibid. S. 399. Über das Vorkommen im Muskel vgl. O. FÜRTH, ibid. Bd. IV [1925], S. 334. Über den Ort der Harnstoffbildung im tierischen Körper vgl. W. CASPARI, E. STILLING, ibid. Bd. VIII [1925], S. 649; J. KAPFHAMMER, ibid. Bd. IX [1927], S. 104. Allgemeines über Entstehung, Verteilung und Ausscheidung von Harnstoff im tierischen Organismus s. bei O. FÜRTH, Lehrbuch der physiologischen und pathologischen Chemie, Bd. II [Leipzig 1928], S. 69ff., 562. — Harnstoff findet sich im Emmentalerkäse (WINTERSTEIN, *H.* 105, 26).

Harnstoff bildet sich beim Durchleiten von defibriniertem Blut durch isolierte Leber (v. SCHRÖDER, *Ar. Pth.* 15, 394; CLEMENTI, *C.* 1917 II, 173; LÖFFLER, *Bio. Z.* 85, 246); diese Bildung wird durch Zusatz von stickstoffhaltigen Verbindungen begünstigt; vgl. hierzu FISKE, KARSNER, *J. biol. Chem.* 16, 399; JANSEN, *J. biol. Chem.* 21, 557; LEWIS, *J. biol. Chem.* 23, 284; LÖFFLER, *Bio. Z.* 76, 55; 85, 230; J. KAPFHAMMER in C. OPPENHEIMER, Handbuch der Biochemie des Menschen und der Tiere, 2. Aufl. Bd. IX [Jena 1927], S. 105. Wird in isolierten Muskeln nur in sehr geringer Menge gebildet (HOAGLAND, MANSFIELD, *J. biol. Chem.* 31, 487).

Rein chemische Bildungsweisen.

Harnstoff entsteht neben Blausäure beim Erhitzen von Kohlenoxyd mit wäßr. Ammoniak unter hohem Druck in Gegenwart von Eisenbimsstein (STÄHLER, *B.* 47, 912). Die Bildung von Harnstoff beim Erhitzen von trocknem carbamidsaurem Ammonium im Rohr erfolgt am besten bei 135°; die Ausbeute ist desto höher, je dichter das Rohr gefüllt wird (FICHTER, BECKER, *B.* 44, 3473; vgl. F., STEIGER, STANISCH, *C.* 1918 II, 444; F., *Z. El. Ch.* 24, 41); Spuren von Alkohol verzögern die Reaktion (F., B.). Gleichgewicht zwischen Harnstoff und Ammoniumcarbamat in wäßr. Lösung bei 77°, 111° und 132°: LEWIS, BURROWS, *Am. Soc.* 34, 1517; vgl. a. F., BECKER. Eine Lösung von 1 g Ammoniumcarbamat in 1,5 g Wasser liefert bei 77° 1%, bei 111° 2,1%, bei 132° 3,3% Harnstoff (L., B.). Bei der Elektrolyse von carbamidsaurem Ammonium in Wasser bildet sich Harnstoff nur an der Anode (F., *Z. El. Ch.* 16, 610; vgl. F., *Z. El. Ch.* 18, 647), am besten an einer Kohleanode (F., STUTZ, GRIESHABER, *C.* 1913 I, 1272). In geringer Menge bei der Einw. von $Ca(MnO_4)_2$, H_2O_2 oder Ozon auf Ammoniumcarbonat oder -carbamat in konz. ammoniakreicher Lösung (F., *Z. El. Ch.* 24, 41; F., STEI., STA., *C.* 1918 II, 444). Geringe Mengen Harnstoff entstehen beim Erhitzen wäßr. Urethan-Lösungen im Rohr (WERNER, *Soc.* 113, 625); bessere Ausbeuten erhält man beim Erhitzen von Urethan mit NH_3 in Wasser oder Alkohol (NATANSON, *A.* 98, 287; WERNER). Über die Bildung von Harnstoff aus Cyanaten s. S. 16. — Harnstoff entsteht in sehr geringer Menge aus Cyanamid und Wasser selbst bei Zimmertemperatur (E. SCHMIDT, *Ar.* 255, 351; vgl. jedoch WERNER, *Soc.* 107, 727); die Ausbeute wird erhöht bezw. die Umwandlung beschleunigt durch Tierkohle (ULPIANI, *G.* 40 I, 660), H_2O_2, Essigsäure, Oxalsäure (E. SCH.), gefälltes Eisenhydroxyd (REIS, *Bio. Z.* 25, 476), Zinnsäure oder Chromhydroxyd (IMMENDORFF, KAPPEN, D.R.P. 256524; *C.* 1913 I, 865; *Frdl.* 11, 131), Mangandioxydhydrat (I., K., D.R.P. 254474; *C.* 1913 I, 347; *Frdl.* 11, 129) oder Mangandioxyd (I., K., D.R.P. 256525; *C.* 1913 I, 865; *Frdl.* 11, 130) namentlich in saurer Lösung (I., K., D.R.P. 257642, 257643; *C.* 1913 I, 1246, 1247; *Frdl.* 11, 131, 133) und in feiner Verteilung (Höchster Farbw., D.R.P. 311018, 311019; *C.* 1919 II, 422; *Frdl.* 13, 197; vgl. A.-G. f. Stickstoffdünger in Knapsack, D.R.P. 301262, 301263; *C.* 1921 II, 265, 313; *Frdl.* 13, 193, 194). In 80%igen

Ausbeute beim Erhitzen von Cyanamid mit 0,5 Tln. H_2SO_4 und viel Wasser auf 110—115° unter Druck (I., K., D.R.P. 267207; *C.* **1913** II, 2014; *Frdl.* 11, 128). Quantitativ beim Eindunsten von Calciumcyanamid mit Ameisensäure (MONNIER, *Ch. Z.* **35**, 601) oder aus Calciumcyanamid und 10%iger Schwefelsäure bei 20—50° (Stockholms Superfosfat Fabriks Aktiebolag, D.R.P. 239309; *C.* **1911** II, 1393; *Frdl.* **10**, 102). Über die Bildung von Harnstoff aus Kalkstickstoff im Ackerboden s. den Artikel Cyanamid, S. 38. Harnstoff entsteht aus Allophansäurechlorid und Wasser (Chininfabr. ZIMMER & Co., D. R. P. 238961; *C.* **1911** II, 1285; *Frdl.* **10**, 109). Quantitativ aus Semicarbazidhydrochlorid und $AgNO_3$ (DATTA, CHOUDHURY, *Am. Soc.* **38**, 2737). In geringer Menge beim Kochen von Cuprirhodanid mit Wasser (PHILIP, BRAMLEY, *Soc.* **109**, 599). — Neben anderen Produkten aus Thioharnstoff bei Einw. von Quecksilberoxyd, ammoniakalischem Silbernitrat, Bleiacetat (E. SCHMIDT, *Ar.* **255**, 340). Harnstoff entsteht entgegen WILLIAMSON (*Grh.* **1**, 404) aus Oxamid und Quecksilberoxyd nicht; er sublimiert aber beim Erhitzen von freiem Oxamid (WERNER, CARPENTER, *Soc.* **113**, 700). Aus Oxalsäure-amid-azid beim Erwärmen mit Aceton in Gegenwart von Wasser auf 30—40° (CURTIUS, *J. pr.* [2] **91**, 428). Aus Hydantoin und Silbercarbonat oder Silberacetat bezw. Bleiacetat in ammoniakalischer Lösung bei 100° (E. SCHMIDT, *Ar.* **256**, 310; **258**, 244). Beim Erwärmen von Pseudothiohydantoin mit $HgCl_2$ in ammoniakalischer Lösung oder aus Pseudothiohydantoinsilber oder -blei bei Einw. von wäßr. 25%igem Ammoniak im Rohr bei 110—120° (E. SCHMIDT, *Ar.* **256**, 309; **258**, 240). Aus γ-Guanidino-buttersäure durch Leberpreßsaft (THOMAS, *H.* **88**, 471). Bei der freiwilligen Zersetzung von Alloxan (GORTNER, *Am. Soc.* **33**, 85). Bei der Reduktion von β-Methylallantoin durch Natriumamalgam in heißer saurer Lösung (BILTZ, *B.* **43**, 2001). — Harnstoff entsteht bei der Oxydation zahlreicher stickstoffhaltiger Verbindungen sowie bei der Oxydation stickstofffreier Verbindungen in Gegenwart von Ammoniak, so z. B.: Bei der Oxydation von Harnsäure mit H_2O_2 in Gegenwart von $FeCl_3$ (OHTA, *Bio. Z.* **54**, 443). Bei der Oxydation von Harnsäure durch $KMnO_4$ in alkal. Lösung, wenn man die resultierende Flüssigkeit teilweise neutralisiert und eindampft (BEHREND, ZIEGER, *A.* **410**, 367). Aus Pseudothiohydantoin und Bariumpermanganat in kalter wäßr. Lösung (E. SCHMIDT, *Ar.* **256**, 312; **258**, 246). Aus Glycerin, Formaldehyd oder Kohlenhydraten bei Einw. von $KMnO_4$ in Gegenwart von Ammoniumsulfat (FOSSE, *C. r.* **154**, 1448; **168**, 1165; *A. ch.* [9] **6**, 178). Bei Einw. von NH_4Cl auf Produkte der Oxydation von Proteinen, Aminosäuren, Glycerin, Glucose, Formaldehyd mit $KMnO_4$ in ammoniakalischer Lösung (F., *C. r.* **168**, 320). Bei der Oxydation von Eiweißstoffen durch $KMnO_4$ (F., *C. r.* **154**, 1188; *A. ch.* [9] **6**, 165), in größerer Menge bei der gemeinsamen Oxydation von Albumin und Glucose (F., *C. r.* **168**, 909). Als Vorstufe der Harnstoff-Bildung bei diesen Reaktionen wurde Cyansäure nachgewiesen (FOSSE, *C. r.* **169**, 92; *Bl.* [4] **29**, 158). — Bei der Hydrolyse der Eiweißstoffe durch Kochen mit Kalilauge, langsamer durch Kochen mit wäßr. Lösungen von $Ba(OH)_2$, K_2CO_3 oder Na_2CO_3 oder bei Einw. von Alkalilauge in der Kälte (F., *C. r.* **154**, 1819; *A. ch.* [9] **6**, 167).

Physikalische Eigenschaften.

Optisches Verhalten von Harnstoff-Krystallen: BOLLAND, *M.* **31**, 408. Fließdruck bei 15—20°: KURNAKOW, SHEMTSCHUSHNY, Ж. **45**, 1034; *C.* **1913** II, 1725. Verbrennungswärme bei konstantem Druck: 2528 cal/g (EMERY, BENEDICT, *C.* **1911** II, 1461). Magnetische Susceptibilität: PASCAL, *Bl.* [4] 11, 114; *A. ch.* [8] **25**, 354. — Löslichkeit in Wasser zwischen 0° (16,77 Mol in 100 Mol Lösung) und 69,5° (43,15 Mol in 100 Mol Lösung), in Methanol zwischen 0° (7,34) und 61,2° (25,77 Mol in 100 Mol Lösung), in Alkohol zwischen 0° (1,95) und 72,1° (14,40 Mol in 100 Mol Lösung): SPEYERS, *Am. J. Sci.* [4] **14** [1902], 294. Löslich bei 20° bis 25° in Pyridin zu ca. 1%, in 50%igem wäßr. Pyridin zu ca. 22% (DEHN, *Am. Soc.* **39**, 1402). Erhöht die Löslichkeit von Kochsalz (FASTERT, zit. nach SCHNORR, *Z. Kr.* **54**, 293), Eiweiß (SPIRO, *H.* **30**, 191) und anderen Substanzen in Wasser (NEUBERG, *Bio. Z.* **76**, 119 Anm. 1; *C.* **1916** II, 971). Einfluß von Harnstoff auf die Löslichkeit individueller Krystallflächen von NaCl: RITZEL, *Z. Kr.* **49**, 164; auf die Auflösungsgeschwindigkeit von NaCl-Krystallen: SCHNORR, *Z. Kr.* **54**, 289. Einfluß geringer Wassermengen auf die Löslichkeit von Harnstoff in Äthylacetat und Verteilung von Harnstoff zwischen Wasser und Äthylacetat: LEWIS, BURROWS, *Am. Soc.* **34**, 1525, 1527. Thermische Analyse der binären Systeme mit Cyanamid: PRATOLONGO, *R. A. L.* [5] **23** I, 49; mit den 3 Dinitrobenzolen und 2.4-Dinitro-toluol: KREMANN, PETRITSCHEK, *M.* **38**, 399. Einfluß auf die Krystalltracht von Natriumchlorid-Krystallen: SCHNORR, *Z. Kr.* **54**, 289; von Ammoniumchlorid-Krystallen: GAUBERT, *C.* **1916** I, 454. Einfluß auf die Krystallisationsgeschwindigkeit des Wassers: WALTON, BRANN, *Am. Soc.* **38**, 320. — Dampfdruck wäßr. Lösungen: LEWIS, BURROWS. Dampfdruck und Dichte alkoh. Lösungen: PRICE, *Soc.* **107**, 193. Dichte wäßr. Lösungen: v. SPINDLER, *C.* **1912** I, 1255. Dichte wäßr. an NaCl gesättigter Harnstofflösungen: SCHNORR, *Z. Kr.* **54**, 294. — Dichte und Viscosität von Lösungen in Wasser und in Pyridin: DUNSTAN, MUSSELL, *Soc.* **97**, 1938; in flüssigem Ammoniak und Methylamin: FITZGERALD, *J. phys. Chem.* **16**, 651, 656. Viscosität von Lösungen in Methanol und Äthylalkohol: TOWER, *Am. Soc.* **38**, 837. Einfluß

von Harnstoff auf die innere Reibung wäßr. Eiweiß-Lösungen: MORUZZI, *Bio. Z.* **28**, 100. Diffusion in Wasser: ÖHOLM, *C.* **1913** I, 1649; in Wasser und Methanol: THOVERT, *Ann. Physique* [9] **2**, 419. 1% Harnstoff beeinflußt die Oberflächenspannung von Wasser nicht merklich (LEWIS, *Ph. Ch.* **74**, 624). Lösungswärme bei 15—18° in 60 Teilen Wasser: —60 cal/g, in 60 Teilen Alkohol: —50,2 cal/g, in 60 Teilen Methanol: —46,6 cal/g; Lösungswärme in wäßr. Methanol und Äthylalkohol: TANATAR, Ж. **47**, 1283. — Dichte und Brechungsindex von ternären Gemischen mit Hexamethylentetramin und Wasser: DOROSCHEWSKI, EKAREWA, Ж. **49**, 70; *C.* **1923** III, 1535. Ultraviolettes Absorptionsspektrum in Wasser: PIUTTI, *R. A. L.* [5] **22** II, 201. Einfluß auf das Absorptionsspektrum von Uranylsalzen: MAZZUCCHELLI, PERRET, *R. A. L.* [5] **22** II, 446. Zeitliche Änderung der Leitfähigkeit wäßr. Lösungen von Harnstoff: BÖESEKEN, *R.* **37**, 145. Harnstoff erniedrigt die Leitfähigkeit der Borsäure in Wasser (Bö.). Einfluß von Harnstoff auf die elektrische Leitfähigkeit von wäßr. Eiweißlösungen: MORUZZI, *Bio. Z.* **28**, 100.

Leitfähigkeit und Hydrolyse von Harnstoffnitrat und Harnstoffoxalat in Wasser: DHAR, *Z. anorg. Ch.* **85**, 198.

Chemisches Verhalten.

Einwirkung von Hitze und von anorganischen Agenzien. Beim Erhitzen von Harnstoff auf 160—205° sublimiert Ammoniumcyanat, zurück bleiben Biuret, Cyanursäure (ESCALES, KOEPKE, *J. pr.* [2] **87**, 272; WERNER, *Soc.* **103**, 1019, 2276) und Ammelid (W.; vgl. indessen die Angaben von HANTZSCH, BAUER und WÖHLER, LIEBIG im *Hptw.* Bd. III, S. 46); die Menge von Biuret nimmt ab, die von Cyanursäure zu, wenn die Temperatur den Schmelzpunkt des Biurets (190°) übersteigt und das Erhitzen rascher wird (W.); die Ausbeute an Ammoniumcyanat ist im Vakuum (10 mm) größer (E., K.; E., *Ch. Z.* **35**, 595). Fester Harnstoff entwickelt im ultravioletten Licht ein zu 7% aus CO_2, zu 65% aus Wasserstoff und zu 28% aus Methan bestehendes Gasgemisch; die wäßr. Lösungen entwickeln ein Gemisch aus 84% Wasserstoff und 16% Methan unter Hinterlassung von Ammoniumcarbonat (BERTHELOT, GAUDECHON, *C. r.* **151**, 481). Bei ultravioletter Belichtung einer wäßr. Lösung in Gegenwart von Luft wird Harnstoff zu Nitriten oxydiert (B., G., *C. r.* **152**, 523). Harnstoff bildet mit 0,5 Mol Chlor in der Kälte oder bei 15° Chlorharnstoff $H_2N\cdot CO\cdot NHCl$ und Harnstoffhydrochlorid (BÉHAL, DETOEUF, *C. r.* **153**, 681). Über die Bildung von Dichlorharnstoff mit viel Chlor vgl. DATTA, *Soc.* **101**, 167. Harnstoff liefert bei Einw. von Chlor bei 110—180° außer Cyanursäure und Biuret noch Caluret (S. 26) (BÉHAL, *Bl.* [4] **15**, 152). Entfärbt in wäßr. Lösung $^3/_2$ Mol Brom (DATTA, *Soc.* **101**, 168). — Addiert bei —75° 2 Mol HCl (v. KORCZYNSKI, *B.* **43**, 1823). Über das Gleichgewicht zwischen Harnstoff und Ammoniumcarbamat in wäßr. Lösung s. S. 20. Zersetzt sich beim Kochen mit Wasser oder Kalilauge (HENE, VAN HAAREN, *Z. ang. Ch.* **31**, 129). Kinetik der Ammoniakbildung aus Harnstoff in Wasser und wäßr. Alkohol mit und ohne Zusatz von Salzsäure: BURROWS, FAWSITT, *Soc.* **105**, 609; in wäßr. Salzsäure, Natronlauge oder Barytlauge: WERNER, *Soc.* **113**, 84; in verd. Salpetersäure: PRICE, *Soc.* **115**, 1354. Harnstoff entwickelt mit $NaNO_2$ Stickstoff nur, wenn das Gemisch mit einer starken Säure, nicht mit Essigsäure, versetzt wird (WERNER, *Soc.* **111**, 863). Gibt mit je 1 Mol $NaNO_2$, HNO_3 und $AgNO_3$ in der Kälte Silbercyanat (WER., *Soc.* **111**, 874). Geschwindigkeit der Umsetzung mit HNO_2: BONNER, BISHOP, *C.* **1913** I, 1339. Wärmetönung der Reaktion mit HNO_3: SWIENTOSLAWSKI, Ж. **41**, 608; *Ph. Ch.* **72**, 60. Einw. von Siliciumtetrachlorid in Ligroin bei 170—180°: WEYLAND, D. R. P. 272338; *C.* **1914** I, 1385; *Frdl.* **11**, 1165. Harnstoff gibt mit Metaphosphorsäureäthylester in siedendem Chloroform eine Verbindung $C_3H_9O_4N_2P$ (LANGHELD, *B.* **44**, 2085; vgl. L., D. R. P. 248956; *C.* **1912** II, 299; *Frdl.* **11**, 1146).

Beispiele für die Einwirkung organischer Verbindungen.

Harnstoff liefert mit Triphenylmethylchlorid in siedendem Pyridin N.N'-Bis-triphenylmethyl-harnstoff (v. MEYER, P. FISCHER, *J. pr.* [2] **82**, 522). Liefert bei langsamem Erhitzen mit Dimethylsulfat auf 112° und schnellem Abkühlen O-Methyl-isoharnstoff; unterbricht man die Reaktion nicht schnell genug, so erhält man Cyanursäure, N-Methyl-cyanursäure, Methylamin und wenig Dimethylamin (WERNER, *Soc.* **105**, 927). Gibt beim Erwärmen mit Isoamylnitrit Carbamidsäureisoamylester, Isoamylalkohol, CO_2, Ammoniak, H_2O und Stickstoff (SMIRNOW, Ж. **43**, 6; *C.* **1911** I, 1683). Über Ersatz von Phenol-Hydroxylen durch NH_2 mit Hilfe von Harnstoff bei der Temperatur des siedenden Nitrobenzols vgl. KYM, *J. pr.* [2] **75**, 325; vgl. a. K., RINGER, *B.* **48**, 1674.

Harnstoff liefert mit Formalin nach der Neutralisation mit NaOH Methylolharnstoff und Dimethylolharnstoff (DIXON, *Soc.* **113**, 246). In angesäuerter Lösung entsteht mit 0,75 Mol Formaldehyd (käuflichem Formalin) „Methylenharnstoff" (S. 26), mit 1,5—2 Mol Formaldehyd die Verbindung $C_6H_{10}O_3N_4$ (S. 26), mit 4 Mol Formaldehyd eine geringe Menge der Verbindung $C_5H_{12}O_4N_4$ (D., *Soc.* **113**, 238; vgl. DE JAGER, *H.* **64**, 110; D., TAYLOR, *Soc.* **109**, 1254). Über Produkte aus Harnstoff und Formaldehyd vgl. ferner DI PALMA, *C.* **1912** II, 329; v. GIRSEWALD, SIEGENS, *B.* **47**, 2465; s. a. Ergw. Bd. I, S. 294 Anm. Mit

Formaldehyd, Wasserstoffsuperoxyd und HNO_3 entsteht eine Verbindung $(C_3H_6O_3N_2)_x$ (S. 27) (v. GIRSEWALD, SIEGENS; v. G., D. R. P. 281045; *C.* **1915** I, 178; *Frdl.* **12**, 638). Über die Reaktion von Harnstoff mit Formaldehyd und Rongalit vgl. BINZ, MARX, *B.* **43**, 2349; B., *B.* **50**, 1275. — Harnstoff liefert in wäßr. Lösung mit Dichloracetaldehyd und mit $\alpha.\beta.\beta$-Trichlor-diäthyläther [$\beta.\beta$-Dichlor-α-oxy-äthyl]-harnstoff (S. 27), mit α-Chlor-propionaldehyd oder $\alpha.\beta$-Dichlor-dipropyläther oder $\alpha.\beta.\beta'$-Trichlor-dipropyläther oder mit $\alpha.\beta$.x.x-Tetrachlor-dipropyläther [β-Chlor-propyliden]-harnstoff (ODDO, CUSMANO, *G.* **41** II, 252, 255). Gibt mit der Natriumverbindung des Nitromalondialdehyds bei Einw. von Piperidin oder NaOH das Monoureid $H_2N\cdot CO\cdot N:CH\cdot CH(NO_2)\cdot CHO$ und geringe Mengen 5-Nitro-2-oxy-pyrimidin (Syst. No. 3565) (HALE, BRILL, *Am. Soc.* **34**, 87). Kondensiert sich bei 170° mit Acetophenon bezw. Propiophenon zu Diacetophenon-harnstoff $[C_6H_5\cdot C(CH_3):N]_2CO$ bezw. Dipropiophenonharnstoff (SCHOLTZ, *Ar.* **253**, 111). Bildet bei 170° mit Benzophenon Diphenylmethylenbiuret $(C_6H_5)_2C:N\cdot CO\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$ (SCH.). Kondensiert sich mit Anthrachinon-aldehyd-(2) zu einem gelben Küpenfarbstoff (BASF, D. R. P. 241805; *C.* **1912** I, 180; *Frdl.* **10**, 748). Bei der Kondensation mit Perinaphthindantrion entsteht die Verbindung $C_{10}H_6<^{CO}_{CO}>C<^{NH}_{NH}>CO$ (Syst. No. 3623) (CALDERARO, *G.* **44** II, 389; vgl. ERRERA, SORGÈS, *G.* **43** II, 630).

Harnstoff liefert bei längerer Einw. von siedendem Acetanhydrid Acetylharnstoff, über 20% Cyanursäure und wenig Ammoniumacetat und Acetamid (BÖESEKEN, LANGEZAAL, *R.* **29**, 330; vgl. WERNER, *Soc.* **109**, 1120). Bedingungen einer bevorzugten Bildung von Acetylharnstoff s. S. 28. Harnstoff gibt mit Phenylpropiolsäureester in Alkohol bei 140° Aminozimtsäureester (Syst. No. 1290) (PHILIPPI, SPENNER, *M.* **36**, 111). Reagiert mit Oxalylchlorid in Äther unter Bildung von Parabansäure und Oxalyldiureid (BORNWATER, *R.* **31**, 124; BILTZ, TOPP, *B.* **46**, 1392). Liefert mit Bernsteinsäureester und Natriumäthylat in siedendem Alkohol Succinimid und cyansaures Natrium; analog reagieren Äthantetracarbonsäureester und Phthalsäureester (ROEDER, *B.* **46**, 2563). Mit Äthantricarbonsäure-(1.1.2)-triäthylester und Natriumäthylat entsteht Barbituryl-(5)-acetamid $OC<^{NH-CO}_{NH-CO}>CH\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH_2$ (Syst. No. 3698) (JOHNSON, KOHMANN, *Am.* **49**, 191). Mit Octantetracarbonsäure-(3.3.6.6)-tetraäthylester in Gegenwart von Natriumäthylat bildet sich die Verbindung $\left[CO<^{NH\cdot CO}_{NH\cdot CO}>C(C_2H_5)\cdot CH_2-\right]_2$ (Syst. No. 4171); analog reagiert Decantetracarbonsäure-(4.4.7.7)-tetraäthylester (A. WOLFF, D. R. P. 233968; *C.* **1911** I, 1567; *Frdl.* **10**, 1156; vgl. REMFRY, *Soc.* **99**, 623). — Beim Verschmelzen von Harnstoff mit Äthoxymethylen-malonsäuredinitril bildet sich Ureidomethylen-malonsäuredinitril $H_2N\cdot CO\cdot NH\cdot CH:C(CN)_2$ (Syst. No. 292) (PASSALACQUA, *G.* **43** II, 567). Beim Verschmelzen mit 4.4'-Dibrom-benzilsäure entsteht 5.5-Bis-[p-brom-phenyl]-hydantoin (BILTZ, *B.* **43**, 1818). Harnstoff liefert mit trockner Dioxymaleinsäure auf dem Wasserbade Glyoxalon-(2) (*Hptw.*, Syst. No. 3559) und andere Substanzen (FENTON, WILKS, *Soc.* **95**, 1329). Mit Dioxymaleinsäure in Alkohol beim Sättigen mit HCl entsteht Glyoxalon-(2)-dicarbonsäure-(4.5)-diäthylester; die freie Glyoxalon-(2)-dicarbonsäure-(4.5) bildet sich, wenn man HCl in eine Schmelze von Harnstoff und Dioxymaleinsäurediäthylester bei 140° einleitet und das Reaktionsprodukt mit Natronlauge kocht (F., W., *Soc.* **101**, 1580). Beim Einleiten von HCl in eine alkoh. Lösung von Harnstoff und Dioxyweinsäure entsteht die Verbindung $OC<^{NH\cdot C(CO_2\cdot C_2H_5)\cdot NH}_{NH\cdot C(CO_2\cdot C_2H_5)\cdot NH}>CO$ (?) (Syst. No. 4173) (F., W., *Soc.* **101**, 1581; vgl. ANSCHÜTZ, GELDERMANN, *A.* **261**, 131). — Harnstoff im großen Überschuß führt Acetessigester bei 170° in $\beta.\beta$-Diureido-buttersäure-ureid über; reagiert analog mit Benzoylessigester (SCHOLTZ, *Ar.* **253**, 115). Kondensiert sich mit 1 Mol Mesoxalsäurediäthylester zu Ureidotartronsäurediäthylester(?) (Syst. No. 292) (CURTISS, STRACHAM, *Am. Soc.* **33**, 400; VAN PROOYE, *R.* **34**, 327). Gibt mit 1 Mol Benzolsulfochlorid in absol. Äther im Licht eine additionelle Verbindung (SCHWARTZ, DEHN, *Am. Soc.* **39**, 2450).

Harnstoff liefert beim Erhitzen mit Phenylsenföl für sich oder in alkoh. Lösung symm. Diphenylthioharnstoff und Cyanamid (PIERONI, *G.* **42** II, 184). Gibt mit o-Phenylendiaminhydrochlorid bei 130—140° o-Phenylen-harnstoff (KYM, *J. pr.* [2] **75**, 323; vgl. a. K., RINGER, *B.* **48**, 1676). Kondensiert sich in siedendem Phenol mit 1-Amino-anthrachinon zu Anthrapyrimidon $C_{15}H_8O_2N_2$ (Syst. No. 3598) (BAYER & Co., D. R. P. 220314; *C.* **1910** I, 1305; *Frdl.* **9**, 742). Mit 2-Amino-anthrachinon bildet sich N.N'-Dianthrachinonyl-(2)-harnstoff (Höchster Farbw., D. R. P. 238551; *C.* **1911** II, 1186; *Frdl.* **10**, 671). Liefert beim Erhitzen mit Guanidincarbonat auf 235° Ammoniumcarbonat und Caluret (S. 26) (BÉHAL, *Bl.* [4] **15**, 155). Gibt mit ε-Amino-capronsäure in siedender Barytlauge ε-Ureido-capronsäure (THOMAS, GOERNE, *H.* **92**, 172). Lagert sich in siedendem Alkohol an β-Amino-crotonsäureester an unter Bildung von β-Amino-β-ureido-buttersäureester (Syst. No. 280) (PHILIPPI, *M.* **34**, 1191); derselbe Ester entsteht aus Harnstoff und β-Ureido-crotonsäureester in Alkohol

bei 150° (PHILIPPI, SPENNER, *M.* **36**, 104). Gibt mit Anilinomalonsäurediäthylester und Natriumäthylat in siedendem Alkohol das Monoureid der Anilinomalonsäure (JOHNSON, SHEPARD, *Am. Soc.* **35**, 1005). Gibt mit Aminoazobenzol in Eisessig die Verbindung $C_6H_5\cdot N{:}N\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$ (SONN, *B.* **47**, 2443). — Aus Harnstoff und Thiophthalanil $C_6H_4<^{CO}_{CS}>N\cdot C_6H_5$ entsteht bei 140—150° 3-Imino-2-phenyl-phthalimidin $C_6H_4<^{CO}_{C(:NH)}>N\cdot C_6H_5$ (REISSERT, HOLLE, *B.* **44**, 3037). Harnstoff gibt beim Erhitzen mit Parabansäure die Verbindung $H_2N\cdot CO\cdot CO\cdot NH\cdot CO\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$ (S. 34) (GRIMAUX, *Bl.* [2] **32**, 120; BORNWATER, *R.* **32**, 334). Einw. von Harnstoff auf Cholesterin: GAUBERT, *C. r.* **149**, 608; WINDAUS, ADAMLA, *B.* **44**, 3052.

Harnstoff beschleunigt die Polymerisation von Isopren zu Kautschuk (BAYER & Co., D. R. P. 254548; *C.* **1913** I, 361; *Frdl.* **11**, 833). Einfluß auf die Zersetzungsgeschwindigkeit des Diazoessigsäureäthylesters in Alkohol bei Gegenwart von Pikrinsäure: SNETHLAGE, *Ph. Ch.* **85**, 220. Harnstoff verringert die Ausbeute an Nebenprodukten bei der alkoh. Gärung des Rohrzuckers (LINDET, *Bl.* [4] **21**, 45; vgl. THOMAS, *C. r.* **158**, 1599).

Biochemisches Verhalten; Verwendung.

Zersetzung von Harnstoff durch Schimmelpilze: KOSSOWICZ, *C.* **1912** I, 1850; **1913** I, 1297; *Bio. Z.* **67**, 395; durch Bakterien: VIEHOEVER, *C.* **1913** II, 1694; JACOBY, *Bio. Z.* **74**, 109, 116; **77**, 126, 405; HOROWITZ, *C.* **1917** I, 24. — Über Vorkommen von Urease in verschiedenen Pflanzen vgl. R. FOSSE, L'Urée [Paris 1928], S. 60. Besonders reich an Urease sind Soja-Bohnen; diese üben auf Biuret nur schwache, auf Guanidin, Arginin, Kreatin, Harnsäure und Allantoin keine Wirkung aus (TAKEUCHI, *Ch. Z.* **35**, 408). Geschwindigkeit der Spaltung von Harnstoff durch die Urease von Soja-Bohnen; ihre Abhängigkeit von den Konzentrationen des Harnstoffs und des Ferments, von der Temperatur, Wasserstoffionen-Konzentration und von Fremdstoffen: ARMSTRONG, HORTON, *C.* **1912** II, 1034; AR., BENJAMIN, H., *C.* **1913** II, 1598; MARSHALL, *J. biol. Chem.* **17**, 351; VAN SLYKE, CULLEN, *J. biol. Chem.* **19**, 143; VAN S., ZACHARIAS, *J. biol. Chem.* **19**, 181; FALK, *Bio. Z.* **59**, 298; v. FÜRTH, FELSENREICH, *Bio. Z.* **69**, 450; WESTER, *P. C. H.* **57**, 423; v. GROLL, *C.* **1918** I, 1127; v. EULER, BRANDTING, *Bio. Z.* **97**, 113; s. auch unten. Hydrolyse von Harnstoff durch Urease aus Ricinussamen: FALK, SUGIURA, *Am. Soc.* **36**, 2166. Über Ureasen und ihre Einw. auf Harnstoff vgl. ferner C. OPPENHEIMER, Die Fermente und ihre Wirkungen [Leipzig 1925—1926], S. 346, 782. — Über die physiologische Wirkung von Harnstoff vgl. z. B. E. ABDERHALDEN, Biochemisches Handlexikon, Bd. IX [Berlin 1915], S. 170; Bd. XI [1924], S. 220.

Verwendung von Harnstoff oder harnstoffhaltigen Gemischen als Düngemittel: BASF, D. R. P. 286491, 299284, 299855, 299942, 308659; *C.* **1915** II, 566; **1917** II, 345, 511; *C.* **1918** II, 881; Höchster Farbw., D. R. P. 304184; *C.* **1918** I, 588. Düngewert von Harnstoff: HASELHOFF, *L. V. St.* **84**, 35; KAPPEN, *L. V. St.* **86**, 115; vgl. KOSSOWICZ, *C.* **1914** II, 260. Einfluß von Harnstoff auf Pflanzenwachstum: MOLLIARD, *C. r.* **153**, 958; BOROWIKOW, *Bio. Z.* **50**, 119.

Analytisches.

Nachweis. Die rosa bis purpurrote Färbung mit Furfurol und Salzsäure (SCHIFF, *B.* **10**, 774; *G.* 7, 348) tritt nur bei Gegenwart von Aceton oder — schwächer — anderen acetylhaltigen Verbindungen ein (GANASSINI, *C.* **1919** II, 473). Harnstoff gibt mit Phenol und Hypochloriten eine wenig charakteristische blaßgrüne Färbung (THOMAS, *Bl.* [4] **11**, 798). — Man kocht eine genau neutralisierte Harnstofflösung mit Phenolphthalein und 2% Agar auf, läßt erstarren und legt auf die Agar-Oberfläche eine halbe Sojabohne auf: es bildet sich bald ein roter Ring (Ammoniumcarbonat-Bildung) (POOL, *C.* **1920** II, 631). — Das Pikrat des Harnstoffs schmilzt bei 142° (SMOLKA, *M.* **6**, 920). — Harnstoff läßt sich als Dixanthylharnstoff (Syst. No. 2640) nachweisen. Enthält die Lösung ca. 1 g Harnstoff/l, so verwendet man auf 1 cm^3 Lösung 3,5 cm^3 Eisessig und 0,5 cm^3 10%ige methylalkoholische Xanthydrol-Lösung; enthält die Lösung 0,05 g/l, so verwendet man auf 1 cm^3 Lösung 2 cm^3 Eisessig und 0,15 cm^3 Xanthydrol-Lösung; enthält die Lösung 0,001 g/l, so nimmt man auf 900 cm^3 Lösung 0,25 g Xanthydrol und 100 cm^3 Eisessig (FOSSE, *C. r.* **157**, 948; *A. ch.* [9] **6**, 66; vgl. a. F., L'Urée [Paris 1928], S. 14).

Bestimmung. a) Als Ammoniak. Außer durch die im *Hptw.* erwähnten Reagenzien (Phosphorsäure, Magnesiumchlorid, Schwefelsäure) läßt sich Harnstoff quantitativ in NH_3 überführen durch ein Gemisch von $KHSO_4$ und $ZnSO_4$ bei 162—165° (BENEDICT, *J. biol. Chem.* **8**, 419) oder durch Kaliumacetat bei 153—160° (FOLIN, *J. biol. Chem.* **11**, 507). Über diese Bestimmungsmethoden vgl. WOLF, MC KIM MARRIOT, *Bio. Z.* **26**, 165; TAYLOR, *J. biol. Chem.* **9**, 25; FOLIN, DENIS, *J. biol. Chem.* **11**, 531; BOCK, *J. biol. Chem.* **14**, 295; MILROY, *Biochem. J.* **7**, 399. — Eine quantitative Ammoniakabspaltung wird ferner von der Urease

der Sojabohnen bewirkt (S. 24); darauf beruhende Bestimmungsmethoden: Marshall, *J. biol. Chem.* **14**, 283; **15**, 487, 495; Plimmer, Skelton, *Biochem. J.* **8**, 70; van Slyke, Cullen, *J. biol. Chem.* **19**, 223; **24**, 117; Eigenberger, *H.* **93**, 370; Fiske, *J. biol. Chem.* **23**, 455; Hahn, Saphra, *C.* **1915** I, 1094; van Slyke, Zacharias, Cullen, *C.* **1915** I, 1094; Hahn, *C.* **1915** I, 1230; v. Horváth, Katletz, *C.* **1916** I, 997; White, Williams, *C.* **1916** II, 77; Folin, Denis, *J. biol. Chem.* **26**, 501, 505; Sumner, *J. biol. Chem.* **27**, 95; **38**, 57; Hammett, *J. biol. Chem.* **33**, 381; Folin, Wu, *J. biol. Chem.* **38**, 91; F., Youngburg, *J. biol. Chem.* **38**, 111. Ausführungsvorschriften: F. Hoppe-Seyler, H. Thierfelder, Handbuch der physiologisch- und pathologisch-chemischen Analyse [Berlin 1924], S. 702; M. Jacoby in C. Oppenheimer und L. Pincussen, Die Methodik der Fermente [Leipzig 1929], S. 936. Statt der Sojabohnen-Urease kann Urobacillus Pasteurii verwendet werden (Mom, *C.* **1916** I, 587).

b) Als Stickstoff. Zur Bestimmung mit Natriumhypobromit („Bromlauge") vgl. de Graaff, *C.* **1910** I, 691; v. Cordier, *M.* **33**, 774; Heyninx, *Bio. Z.* **51**, 355; Krogh, *H.* **84**, 379; Grimbert, Laudat, *C.* **1913** II, 385; Jolles, *Bio. Z.* **57**, 417; Guillaumin, *C.* **1913** II, 817; Tsakalotos, *C.* **1914** I, 1621; Garcia, *Bl.* [4] **15**, 574; Löb, Probok, *Bio. Z.* **65**, 273; Schumm, *H.* **96**, 335; Albert, *Bio. Z.* **93**, 82; Gad-Andresen, *Bio. Z.* **99**, 1; Renaud, *C.* **1919** II, 648; Lescoeur, *C.* **1920** II, 361. — Zur Bestimmung von Harnstoff durch Oxydation mit salpetriger Säure vgl. Ekecrantz, Söderman, *H.* **76**, 173; Ek., Erikson, *H.* **79**, 171; mit Millonschem Reagens: Desgrez, Feuillié, *C. r.* **153**, 1007; D., Moog, *C. r.* **159**, 250.

c) Gravimetrische Bestimmung als Dixanthylharnstoff: Enthält die Lösung mehr als 1 g Harnstoff/l, so wird sie mit 3,5 Vol. Eisessig und dann auf einmal oder schrittweise mit 0,5 Vol. 10%iger alkoh. Xanthydrol-Lösung versetzt; enthält die Lösung 0,1—1 g/l, so wird sie mit 2 Vol. Eisessig verdünnt und mit 0,05—0,15 Vol. 10%iger methylalkoholischer Xanthydrol-Lösung gefällt; Harnstoff ist der einzige Bestandteil des Harns, der durch Xanthydrol gefällt wird [1]) (Fosse, *A. ch.* [9] **6**, 77; vgl. F., *C. r.* **158**, 1076, 1588; **159**, 253; F., Robyn, François, *C. r.* **159**, 367; vgl. a. Wintersteín, *H.* **105**, 28).

Kritik verschiedener Bestimmungs-Methoden: Rasmussen, *C.* **1913** II, 1335; Eigenberger, *H.* **93**, 370.

Über die Harnstoff-Bestimmung in Milch vgl. z. B. Fosse, *A. ch.* [9] **6**, 95; Denis, Minot, *J. biol. Chem.* **37**, 357. Bestimmung neben Cyanamid und Dicyandiamid durch Ausfällen von Silbercyanamid mit Silberacetat in ammoniakalischer Lösung, Kochen des Filtrats mit KOH zur Abscheidung von Silberdicyandiamid und Bestimmung des Harnstoffs im Filtrat: Caro, *Z. ang. Ch.* **23**, 2410; vgl. Kappen, *Z. ang. Ch.* **31**, 32. Nach Hene, van Haaren (*Z. ang. Ch.* **31**, 129) werden Cyanamid und Dicyandiamid gleichzeitig durch $AgNO_3$ und Kalilauge gefällt, worauf Harnstoff im Filtrat bestimmt wird.

Additionelle Verbindungen und Salze des Harnstoffs.

Verbindung mit Wasserstoffperoxyd, „Hyperol", „Ortizon", „Perhydrit" $CH_4ON_2 + H_2O_2$ *(S. 54)*. Zur Darstellung vgl. Bayer & Co., D. R. P. 293125; *C.* **1916** II, 288; *Frdl.* **12**, 636; Merck, D. R. P. 303680; *C.* **1918** I, 497; *Frdl.* **13**, 749. Wird haltbar gemacht durch Zusatz von Borsäure oder Natriumbisulfat (Chem. Fabr. Richter, D. R. P. 281083; *C.* **1915** I, 178; *Frdl.* **11**, 891), Mononatriumphosphat, Natriummetaphosphat, Borsäure (Chem. Werke Byk, D. R. P. 291490; *C.* **1916** I, 913), Citronensäure, Salicylsäure, Gerbsäure (Chem. Fabr. Richter, D. R. P. 259826; *C.* **1913** I, 1845; *Frdl.* **11**, 889), Benzoylekgonin (Merck, D. R. P. 275499; *C.* **1914** II, 275), Stärke (BASF, D. R. P. 294725; *C.* **1916** II, 861; *Frdl.* **12**, 637). — Prismen; zersetzt sich bei 85° (Bayer & Co., D. R. P. 293125). Äther zieht das Wasserstoffperoxyd aus (Milbauer, *Ch. Z.* **35**, 871). — Baktericide Wirkung: Ambroz, *C.* **1912** II, 1836; Ungermann, *C.* **1914** I, 56. Therapeutische Verwendung: Milbauer; Engelhard, *C.* **1914** I, 569; Trümmer, *C.* **1914** I, 696; Schellenberg, *C.* **1914** I, 1848; Fraenkel, *C.* **1915** I, 1220; Kotschenreuther, *C.* **1916** II, 73; Philipowicz, *C.* **1917** I, 119; Schläpfer, *C.* **1917** II, 698; Verwendung zum Desinfizieren von Trinkwasser: Freund, *P. C. H.* **56**, 212; Ditthorn, *C.* **1915** II, 1020.

Verbindungen des Harnstoffs mit Säuren. Harnstoffnitrat $CH_4ON_2 + HNO_3$ (*S. 54*). *B.* Aus Cyanamid in wäßr. Lösung und Salpetersäure unterhalb 20° (Österr. Ver. f. chem. u. metallurg. Produktion, D. R. P. 285259; *C.* **1915** II, 372; *Frdl.* **12**, 97). Krystallographisches: Barker, *C.* **1914** I, 1942. — Chloressigsaurer Harnstoff $CH_4ON_2 + C_2H_3O_2Cl + C_2H_5\cdot OH$. Blätter. Zerfällt unter Abgabe von Alkohol zu einem feinen Pulver des alkoholfreien Salzes; sehr leicht löslich in Wasser unter teilweiser Hydrolyse (Bateman, Hoel, *Am. Soc.* **36**, 2520).

---

[1]) Doch wird nach Fosse (L'Urée, S. 216) Allantoin unter ähnlichen Bedingungen durch Xanthydrol gefällt.

Metallderivate des Harnstoffs und Verbindungen des Harnstoffs mit Basen und Salzen (auch komplexen Säuren). $CH_4ON_2+NaCl+0,5\ H_2O_2$. *B.* Durch Eindunstenlassen von 6 g Harnstoff und 5,9 g Natriumchlorid in 25 cm³ Wasser und 30 g 30%igem Wasserstoffperoxyd bei ca. 45° (STOLTZENBERG, *B.* **49**, 1545). Krystalle. — $4CH_4ON_2+CaCl_2$ („**Afenil**"). *B.* Aus Chlorcalcium und Harnstoff in alkoh. Lösung (KNOLL & Co., D. R. P. 306804; *C.* **1918** II, 420; *Frdl.* **13**, 1026). Weißes, an der Luft beständiges Pulver. F: 158—160°; sehr leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol (KNOLL & Co.). Therapeutische Verwendung: ROSE, *C.* **1918** I, 39. — $4CH_4ON_2+CaBr_2$ („**Ureabromin**"). *B.* Durch Kochen der Komponenten mit wenig Wasser oder Alkohol (GEHE & Co., D. R. P. 226224; *C.* **1910** II, 1174; *Frdl.* **10**, 1138). Krystalle (aus Alkohol und Äther). F: 186° (G. & Co.). Leicht löslich in Alkohol, sehr leicht in Wasser, unlöslich in Äther; Geschmack kühlend, etwas bitter (BILTZ, *P. C. H.* **53**, 245). — $6CH_4ON_2+CaI_2$ („**Jodfortan**"). Krystalle. F: 167,5°. Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol. Therapeutische Eigenschaften: *C.* **1918** I, 231. — Über eine als Düngemittel vorgeschlagene Verbindung $4CH_4ON_2+Ca(NO_3)_2$ vgl. BASF, D. R. P. 295548; *C.* **1917** I, 150. — $2CH_4ON_2+3HgO$. Über die Stickstoff-Entwicklung mit Bromlauge vgl. v. CORDIER, *M.* **35**, 34.

Aluminiumharnstoffsalze (BARBIERI, *R. A. L.* [5] **24** I, 917). $[Al(CH_4ON_2)_6]I_3$. *B.* Bei Einw. von überschüssigem Natriumjodid auf eine Lösung von Harnstoff und Aluminiumnitrat. Weißes, leicht lösliches Pulver. — $[Al(CH_4ON_2)_6]I_3+3I_2$. *B.* Beim Auflösen der vorstehenden Verbindung in einer konz. Lösung von NaI_3. Schwarze Krystalle, löslich in Wasser und Alkohol. — $[Al(CH_4ON_2)_6](ClO_4)_3$. Prismen; sehr leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol. Bildet Mischkrystalle mit $[V(CH_4ON_2)_6](ClO_4)_3$ (s. u). — $[Al(CH_4ON_2)_6]I(SO_4)+I_2$. *B.* Aus Harnstoff, $Al_2(SO_4)_3$ und NaI_3 in Wasser. Orangerote, schwer lösliche Krystalle. — $[Al(CH_4ON_2)_6]_2(Cr_2O_7)_3$. Orangefarbene Krystalle. — $[Al(CH_4ON_2)_6](MnO_4)_3$. Schwarz. Bildet Mischkrystalle mit dem Perchlorat. — $[Al(CH_4ON_2)_6]I(NO_3)_2+I_2$. Rötliche, wenig lösliche Krystalle. — **Titanharnstoffperchlorat** $[Ti(CH_4ON_2)_6](ClO_4)_3$. Violette Prismen; löslich in Wasser mit unbeständiger violetter Farbe (B., *R. A. L.* [5] **24** I, 919). — **Vanadiumharnstoffsalze** (B., *R. A. L.* [5] **24** I, 436). $[V(CH_4ON_2)_6]Br_3+3H_2O$. *B.* Aus VBr_3 und Harnstoff in Wasser. Blaugrün, krystallinisch; löslich in Wasser. — $[V(CH_4ON_2)_6]I_3$. *B.* Aus $V_2(SO_4)_3$, Harnstoff und NaI in Wasser. Grünblaue Nadeln; löslich in Wasser. — $[V(CH_4ON_2)_6](ClO_4)_3$. Grünblaue luftbeständige Krystalle; schwer löslich in kaltem Wasser. — $[V(CH_4ON_2)_6]I(SO_4)+I_2$. Rotbraune Nadeln. — **Chromharnstoffverbindungen.** $[Cr(CH_4ON_2)_6](ClO_4)_3$. *B.* Aus $[Cr(CH_4ON_2)_6]Cl_3$ und $NaClO_4$ (B., *R. A. L.* [5] **22** I, 868). Grüne Nadeln (aus Wasser). Bildet Mischkrystalle mit $[Fe(CH_4ON_2)_6](ClO_4)_3$. — $[Cr(CH_4ON_2)_6]_2(S_2O_8)_3$. Grüne Krystalle (B., *R. A. L.* [5] **24** I, 920). — **Phosphorwolframat** $3CH_4ON_2+H_3PO_4+12WO_3$. Prismen (aus Wasser). Löslichkeit in Wasser, Alkohol und Aceton: DRUMMOND, *Biochem. J.* **12**, 19, 22. — **Ferriharnstoffverbindungen** (BARBIERI, *R. A. L.* [5] **22** I, 868). $[Fe(CH_4ON_2)_6]Cl_3+3H_2O$. *B.* Aus $FeCl_3$ und Harnstoff in HCl-haltigem Wasser. Krystallinisch; sehr leicht löslich. Wird im Vakuum über P_2O_5 wasserfrei. Bildet mit $[Cr(CH_4ON_2)_6]Cl_3+3H_2O$ Mischkrystalle. — $[Fe(CH_4ON_2)_6]Br_3+3H_2O$. Grünlich, krystallinisch; äußerst leicht löslich in Wasser. Gibt mit Brom einen braungelben Niederschlag. — $[Fe(CH_4ON_2)_6](ClO_4)_3$. Grünblaue Krystalle (aus Wasser) (B.). — $[Fe(CH_4ON_2)_6]_2(S_2O_8)_3$. Bläulichgrüne Krystalle; löslich in Wasser mit gelber Farbe (B., *R. A. L.* [5] **24** I, 920). — $[Fe(CH_4ON_2)_6]_2(Cr_2O_7)_3$. Orangegelbe Krystalle. Wird am Licht grün (B., *R. A. L.* [5] **22** I, 869). — $[Fe(CH_4ON_2)_6](MnO_4)_3$. Schwarz, krystallinisch; bildet Mischkrystalle mit $[Fe(CH_4ON_2)_6](ClO_4)_3$ und $[Cr(CH_4ON_2)_6](MnO_4)_3$ (B.). — $[Fe(CH_4ON_2)_6]I(NO_3)_2+I_2$. Rotbraune Prismen (B.). — $[Fe(CH_4ON_2)_6](NO_3)_3$. Blaugrüne Krystalle; leicht löslich in Wasser; etwas zerfließlich. Bildet Mischkrystalle mit $[Cr(CH_4ON_2)_6](NO_3)_3$ (B.).

Umwandlungsprodukte unbekannter Struktur aus Harnstoff.

Caluret $C_4H_8O_3N_6$(?). *B.* Als Nebenprodukt bei Einw. von Chlor auf Harnstoff (BÉHAL, *Bl.* [4] **15**, 153). Aus Guanidincarbonat und Harnstoff oder Biuret bei 235° (B.). — Amorph. Verflüchtigt sich beim Erhitzen, ohne zu schmelzen. Fast unlöslich in siedendem Wasser, unlöslich in organischen Lösungsmitteln. Unlöslich in wäßr. Ammoniak, löslich in Ätzalkalien, ziemlich löslich in konz. Salzsäure und konz. Schwefelsäure. — Reduziert FEHLINGsche Lösung nicht. Beim Eingießen einer ammoniakalischen Silbernitratlösung in eine alkal. Lösung des Calurets scheidet sich ein Trisilbersalz, beim umgekehrten Vorgehen ein Disilbersalz ab.

„Methylenharnstoff" $(C_2H_4ON_2)_x$ (vgl. *Hptw. S. 48*). Zur Konstitution vgl. DIXON, *Soc.* **113**, 239; VAN LAER, *Bl. Soc. chim. Belg.* **28**, 384; BAILEY, MOORE, *Am. Soc.* **39**, 282. — *B.* Aus 1 Mol Harnstoff und 0,75 Mol Formaldehyd in Gegenwart von etwas HCl (D.). Entsteht anscheinend bei der Einw. von verd. Salzsäure auf Methylolharnstoff (D.).

Verbindung $C_5H_{10}O_3N_4$ (vgl. *Hptw. S. 48*). Zur Konstitution vgl. DIXON, *Soc.* **113**, 239. — *B.* Aus je 1 Mol Methylolharnstoff und Formaldehyd in salzsaurer Lösung (D.). Beim Erhitzen von N.N'-Dimethylol-harnstoff oder beim Ansäuern seiner wäßr. Lösung (D.).

Verbindung $C_5H_{12}O_4N_4$ (vgl. *Hptw. S. 48)*. Zur Konstitution vgl. DIXON, *Soc.* **113**, 239.

Verbindung $(C_2H_6O_3N_2)x$. *B.* Durch Versetzen einer Lösung von 1 Mol Harnstoff und 2 Mol Formaldehyd in $30^0/_0$igem Wasserstoffperoxyd mit HNO_3 unter Kühlung (v. GIRSEWALD, SIEGENS, *B.* **47**, 2467; v. G., D. R. P. 281045; *C.* **1915** I, 178; *Frdl.* **12**, 638). — Nadeln. F: 172—174° (Verpuffung). Unlöslich in Wasser, Alkohol, Chloroform, Pyridin usw.; löslich in konz. Salpetersäure und Schwefelsäure. Entwickelt mit kalter konz. Salzsäure Chlor. Zersetzt sich beim Kochen mit Alkalien, wobei Formiate entstehen.

Harnstoffderivate von Oxoverbindungen.

Oxymethyl-harnstoff, Methylolharnstoff $C_2H_6O_2N_2 = H_2N \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot OH$ *(S. 59)*. *B.* Aus je 1 Mol Harnstoff und Formaldehyd beim Einengen der neutralisierten Lösung im Vakuumexsiccator (DIXON, *Soc.* **113**, 246). — Prismen (aus Alkohol). F: ca. 110° (korr.). Gibt beim Ansäuern anscheinend Methylenharnstoff (S. 26), mit 1 Mol Formaldehyd die Verbindung $C_5H_{10}O_3N_4$ (S. 26).

Chlormethylharnstoff $C_2H_5ON_2Cl = ClCH_2 \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2$. Über eine Verbindung der dreifachen Molekulargröße vgl. Chlormethyl-carbamidsäureazid (S. 60).

Brommethylharnstoff $C_2H_5ON_2Br = BrCH_2 \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2$. Über eine Verbindung der dreifachen Molekulargröße vgl. Brommethyl-carbamidsäureazid (S. 60).

Azidomethylharnstoff $C_2H_5ON_5 = H_2N \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot N_3$. *B.* Aus Azidomethylisocyanat und NH_3 in trocknem Äther, neben der Verbindung $C_4H_9O_2N_7$ (S. 17) (FORSTER, MÜLLER, *Soc.* **97**, 1065). — Krystalle (aus Aceton). F: 56°. Leicht löslich in Aceton, unlöslich in Benzol, Chloroform. — Entwickelt mit warmem Wasser HN_3, mit konz. Schwefelsäure HCN. Beim Erhitzen mit $30^0/_0$iger Kalilauge entstehen NH_3, Formaldehyd und KN_3.

N.N'-Bis-[oxymethyl]-harnstoff, N.N'-Dimethylol-harnstoff $C_3H_8O_3N_2 = CO(NH \cdot CH_2 \cdot OH)_2$ *(S. 59)*. F: 123° (DIXON, *Soc.* **113**, 247). — Liefert beim Erhitzen über den Schmelzpunkt oder beim Ansäuern der wäßr. Lösung die Verbindung $C_5H_{10}O_3N_4$ (S. 26).

[β.β-Dichlor-α-oxy-äthyl]-harnstoff $C_3H_6O_2N_2Cl_2 = H_2N \cdot CO \cdot NH \cdot CH(OH) \cdot CHCl_2$. *B.* Bei der Einw. einer wäßr. Harnstoff-Lösung auf den monomeren oder polymeren Dichloracetaldehyd oder auf α.β.β-Trichlor-diäthyläther (ODDO, CUSMANO, *G.* **41** II, 251). — Prismen. F: 142° (Zers.). Sehr leicht löslich in warmem Wasser, etwas weniger löslich in Alkohol und Essigsäure, noch weniger löslich in Äther. — Verdünnte Schwefelsäure spaltet Dichloracetaldehyd ab. Beim Erhitzen auf 145° entsteht Dichloräthylidenharnstoff.

[β.β.β-Trichlor-α-oxy-äthyl]-harnstoff, Chloralharnstoff $C_3H_5O_2N_2Cl_3 = H_2N \cdot CO \cdot NH \cdot CH(OH) \cdot CCl_3$ *(S. 59)*. Zur Darstellung vgl. COPPIN, TITHERLEY, *Soc.* **105**, 33. — Pyramiden (aus Methanol + Benzol). F: 150°. Löslich bei 15° in 25 Tln. Wasser, sehr leicht löslich in Methanol, Alkohol, Aceton, fast unlöslich in Chloroform, Benzol. — Zerfällt beim Kochen mit Wasser in Chloral und Harnstoff; beim Erwärmen der alkal. Lösung entsteht $CHCl_3$. Liefert in 1n-Natronlauge mit Acetanhydrid Trichloräthyliden-harnstoff. Mit Harnstoff und Acetanhydrid auf dem Wasserbade entsteht Trichloräthylidendiharnstoff.

Trichloräthylidendiharnstoff, Chloraldiureid $C_4H_7O_2N_4Cl_3 = (H_2N \cdot CO \cdot NH)_2CH \cdot CCl_3$ *(S. 59)*. *B.* Aus 2 Mol Harnstoff, 1 Mol [β.β.β-Trichlor-α-oxy-äthyl]-harnstoff und 1 Mol Acetanhydrid auf dem Wasserbade (COPPIN, TITHERLEY, *Soc.* **105**, 36). — Nadeln (aus konz. Schwefelsäure + Wasser). Schwer löslich in siedendem Eisessig, unlöslich in anderen Flüssigkeiten.

N.N'-Bis-[β.β.β-trichlor-α-oxy-äthyl]-harnstoff, Dichloralharnstoff $C_5H_6O_3N_2Cl_6 = CCl_3 \cdot CH(OH) \cdot NH \cdot CO \cdot NH \cdot CH(OH) \cdot CCl_3$ *(S. 60)*. *B.* Durch Zusatz von 20 cm^3 konz. Salzsäure zu einer Lösung von 6 g Harnstoff und 33 g Chloralhydrat in 15 cm^3 Wasser (COPPIN, TITHERLEY, *Soc.* **105**, 34). Aus 10 g pulverisiertem Harnstoff und 60 g Chloral mit einigen Tropfen Wasser (FEIST, *B.* **47**, 1188). — Schuppen (aus verd. Alkohol). F: 196° (C., T.), 194° (F.). Unlöslich in Wasser, Chloroform, Benzol, schwer löslich in Äther, löslich in Alkohol, Aceton (C., T.). — Mit Alkalilauge entsteht Chloroform (C., T.). Liefert in 1n-Natronlauge mit Acetanhydrid Diacetylanhydrodichloralharnstoff (S. 28), mit Benzoylchlorid Monobenzoylanhydrodichloralharnstoff (Syst. No. 904) (F.). Mit Acetylchlorid entsteht die Verbindung $C_7H_8O_3N_2Cl_6$ (S. 28), mit PCl_5 die Verbindung $C_5H_3ON_2Cl_7$ (s. u.) (F.).

Verbindung $C_5H_3ON_2Cl_7 = CO(N:CH \cdot CCl_3)_2 + HCl$ (?). *B.* Aus Dichloralharnstoff und PCl_5 auf dem Wasserbad (FEIST, *B.* **47**, 1190). — Zersetzt sich bei 222°, ohne zu schmelzen. Gibt ständig HCl ab. Neutralisiert in der Kälte 1 Mol, in der Wärme 4 Mol NaOH. Mit 1 Mol NaOH bildet sich ein weißer Niederschlag, der bei 235° verkohlt und sich mit Alkohol bezw. Aceton in den Diäthyläther des Dichloralharnstoffs (?) (S. 28) bezw. die Verbindung $C_6H_8ON_2Cl_4$ (s. u.) überführen läßt.

Verbindung $C_6H_8ON_2Cl_4$. *B.* Durch Fällen der Verbindung $C_5H_3ON_2Cl_7$ mit 1 Mol NaOH, viermaliges Umlösen aus Aceton und Eingießen der acetonischen Lösung in viel

kaltes Wasser (FEIST, *B.* 47, 1191). — Amorph. Zersetzt sich, ohne zu schmelzen, oberhalb 230°. Leicht löslich in Essigester, Aceton, Alkohol; unlöslich in CS_2, Benzol, Äther, Wasser.

Verbindung $C_7H_8O_2N_2Cl_6 = CO\langle{NH\cdot CH\cdot CCl_3 \atop NH\cdot C(O\cdot C_2H_3)\cdot CCl_3}$ (?). *B.* Man kocht Dichloralharnstoff mit Acetylchlorid und behandelt das Reaktionsprodukt mit Alkohol (FEIST, *B.* 47, 1190). — Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 144—145° (Zers.). Löslich außer in Wasser und Ligroin. — Entfärbt $KMnO_4$ nicht.

Diäthyläther des Dichloralharnstoffs (?) $C_9H_{14}O_3N_2Cl_6$ = $CO[NH\cdot CH(O\cdot C_2H_5)\cdot CCl_3]_2$(?). *B.* Durch Fällen der Verbindung $C_5H_5ON_2Cl_7$ (S. 27) mit 1 Mol NaOH, Lösen in heißem Alkohol und Fällen mit Wasser (FEIST, *B.* 47, 1191). — Krystalle (aus Benzol oder CS_2). F: 242°.

Diacetylanhydrodichloralharnstoff $C_{14}H_{14}O_7N_4Cl_{12}$ = $[CCl_3\cdot CH(O\cdot CO\cdot CH_3)\cdot NH\cdot CO\cdot NH\cdot CH(CCl_3)—]_2O$. *B.* Durch Einw. von Acetanhydrid auf die Lösung von Dichloralharnstoff in 1 n-Natronlauge; Reinigung durch Auflösen in Eisessig und Fällen mit Wasser (FEIST, *B.* 47, 1189). — F: 137—138°. Löslich außer in Wasser und Petroläther.

Äthylidenharnstoff $C_3H_6ON_2$ *(S. 60)*. Zur Konstitution vgl. BAILEY, MOORE, *Am. Soc.* 39, 282.

Dichloräthyliden-harnstoff $C_3H_4ON_2Cl_2 = H_2N\cdot CO\cdot N:CH\cdot CHCl_2$ *(S. 60)*. *B.* Beim Erhitzen von [β.β-Dichlor-α-oxy-äthyl]-harnstoff auf 145° (ODDO, CUSMANO, *G.* 41 II, 252).

Trichloräthyliden-harnstoff $C_3H_3ON_2Cl_3 = H_2N\cdot CO\cdot N:CH\cdot CCl_3$. *B.* Aus Chloralharnstoff in 1 n-Natronlauge und Acetanhydrid bei 0° (COFFIN, TITHERLEY, *Soc.* 105, 35). — Nadeln (aus Alkohol + Benzol). F: 234°. Leicht löslich in Alkohol, Aceton, schwer in Äther, unlöslich in Chloroform, Benzol, Wasser.

[β-Chlor-propyliden]-harnstoff $C_4H_7ON_2Cl = H_2N\cdot CO\cdot N:CH\cdot CHCl\cdot CH_3$. *B.* Aus α-Chlor-propionaldehyd, α.β-Dichlor-dipropyläther, α.β.β'-Trichlor-dipropyläther oder α.β.x.x-Tetrachlor-dipropyläther und Harnstoff in Wasser (ODDO, CUSMANO, *G.* 41 II, 255). — Amorph. F: 167—170° (Zers.).

Monoureid des Nitromalondialdehyds $C_4H_5O_4N_3 = H_2N\cdot CO\cdot N:CH\cdot CH(NO_2)\cdot CHO$. *B.* Aus der Natriumverbindung des Nitromalondialdehyds und Harnstoff bei Einw. von Piperidin oder NaOH (HALE, BRILL, *Am. Soc.* 34, 87). — Gelbliche Krystalle (aus Alkohol). F: 154° (korr.). Leicht löslich in Alkohol, Essigester und Essigsäure, ziemlich schwer in Aceton und Wasser, unlöslich in Benzol und Äther. — Zersetzt sich allmählich beim Aufbewahren. Liefert mit Anilin Nitromalondialdehyd-monoanil, mit Phenylhydrazin 4-Nitro-1-phenyl-pyrazol. — $NaC_4H_4O_4N_3 + 3H_2O$. Hellbraun; ziemlich schwer löslich in Alkohol, leicht löslich in Wasser. Zersetzt sich beim Erhitzen.

Oxim $C_4H_6O_4N_4 = H_2N\cdot CO\cdot N:CH\cdot CH(NO_2)\cdot CH:N\cdot OH$. Gelbe Blättchen (aus Alkohol). F: 174—175° (korr.) (HALE, BRILL, *Am. Soc.* 34, 88). Schwer löslich in Alkohol und Essigsäure, unlöslich in Chloroform, Benzol und Ligroin.

Glucose-ureid $C_7H_{14}O_6N_2 = H_2N\cdot CO\cdot N:CH\cdot [CH(OH)]_4\cdot CH_2\cdot OH$ *(S. 60)*. *B.* Aus Tetraacetylglucose-isocyanat durch Einw. von konzentriertem wäßrigem Ammoniak (E. FISCHER, *B.* 47, 1389). — Prismen (aus Alkohol). F: ca. 210° (korr., Zers.) bei langsamem Erhitzen, 216—217° bei raschem Erhitzen. $[\alpha]_D^{18}$: —23,41° (in Wasser; p = 8).

Harnstoffderivate von Monocarbonsäuren.

Acetylharnstoff $C_3H_6O_2N_2 = H_2N\cdot CO\cdot NH\cdot CO\cdot CH_3$ *(S. 61)*. *Darst.* Die Ausbeute von Acetylharnstoff aus Harnstoff und Acetanhydrid wird durch verschiedene Fremdstoffe, wie Pyridin, H_2SO_4, $FeCl_3$, HCl, $AlCl_3$, erhöht; bei 1 Minute langem Erhitzen von 8,8 g Harnstoff mit 15 g Acetanhydrid und 0,5 g $AlCl_3$ auf 135° erreicht sie 84% (BÖESEKEN, *R.* 29, 333). Aus 30 g Harnstoff, 70 g Acetanhydrid, 20 g Eisessig und 1,5 cm^3 H_2SO_4 bei vorsichtigem Erwärmen; Ausbeute 78% (WERNER, *Soc.* 109, 1127). — Sublimiert bei 180—190° zum Teil unzersetzt (DATTA, GUPTA, *Am. Soc.* 35, 1894). Löslichkeit in Wasser bei 15°: 2,02% (W.). — Geschwindigkeit der Hydrolyse durch verd. Natronlauge: TITHERLEY, STUBBS, *Soc.* 105, 306. Liefert mit 0,5 Mol NaOBr in der Kälte Diacetyl-hydrazodicarbonamid $CH_3\cdot CO\cdot NH\cdot CO\cdot NH\cdot NH\cdot CO\cdot NH\cdot CO\cdot CH_3$ (LINCH, *Soc.* 101, 1758). Spaltet mit viel NaOBr bei Zimmertemperatur 1 Atom Stickstoff ab (v. CORDIER, *M.* 33, 776).

Jodacetyl-harnstoff $C_3H_5O_2N_2I = H_2N\cdot CO\cdot NH\cdot CO\cdot CH_2I$. *B.* Aus Chloracetylharnstoff und Natriumjodid in Aceton (JACOBS, HEIDELBERGER, *Am. Soc.* 41, 2100 Anm.). — Flache Prismen (aus 50%igem Alkohol). F: 182—184° (Zers.). Ziemlich schwer löslich in siedendem Wasser und siedendem Aceton, sehr wenig löslich in Chloroform, leicht in kaltem Methanol. Löslich in verd. Alkali.

N.N'-Diacetyl-harnstoff $C_6H_8O_3N_2 = CO(NH\cdot CO\cdot CH_3)_2$ *(S. 63)*. Zur Konstitution vgl. WERNER, *Soc.* **109**, 1122; HUGERSHOFF, *B.* **58**, 2482. — *B.* Durch Kochen von Acetamid und Oxalylchlorid in Benzollösung (BORNWATER, *C.* **1911** II, 441; *R.* **31**, 118). — *Darst.* Man setzt 1 cm³ H_2SO_4 zu einem auf 60° erwärmten Gemisch von 5 g Acetylharnstoff und 10 g Acetanhydrid zu (W., *Soc.* **109**, 1128). — Nadeln (aus 50%iger Essigsäure). — F: 153,5° (W.). — Bei 170—180° beginnt CO_2-Entwicklung, bei 200° destilliert Acetonitril ab; der Rückstand enthält u. a. Acetamid und Cyanursäure (W.). Spaltet bei kurzem Erwärmen mit Natronlauge eine Acetylgruppe ab (W.).

N.N'-Bis-chloracetyl-harnstoff $C_5H_6O_3N_2Cl_2 = CO(NH\cdot CO\cdot CH_2Cl)_2$. *B.* Aus Chloracetamid und Oxalylchlorid in siedendem Benzol (BORNWATER, *C.* **1911** II, 441; *R.* **31**, 119). — Nadeln (aus Wasser). F: 171° (Zers.). Explodiert beim Verbrennen.

[α-Brom-isovaleryl]-harnstoff („Bromural") $C_6H_{11}O_2N_2Br = H_2N\cdot CO\cdot NH\cdot CO\cdot CHBr\cdot CH(CH_3)_2$ *(S. 63)*. *B.* Man läßt α-Brom-isovalerylbromid auf Mercurocyanat in Benzin einwirken und behandelt das entstandene [α-Brom-isovaleryl]-isocyanat mit Ammoniak (KNOLL & Co., D. R. P. 275200; *C.* **1914** II, 277; *Frdl.* **11**, 938). Aus N.N'-Bis-[α-brom-isovaleryl]-harnstoff und verd. Natronlauge (BAYER & Co., KNOLL & Co., D. R. P. 283105; *C.* **1915** I, 814; *Frdl.* **12**, 706). Aus O-Methyl- oder O-Äthyl-N-[α-brom-isovaleryl]-isoharnstoff und Salzsäure (B. & Co., D. R. P. 277466; *C.* **1914** II, 674; *Frdl.* **12**, 701). — F: 151° (B. & Co., KNOLL & Co.), 149° (KNOLL & Co.). — Pharmakologische Wirkung: AIRILA, *C.* **1913** I, 2055; GENSLER, *Ar. Pth.* **79**, 42; BIBERFELD, *Bio. Z.* **92**, 206. Prüfung: Deutsches Arzneibuch, 6. Ausgabe [Berlin 1926], S. 115.

[α-Jod-isovaleryl]-harnstoff („Jodival") $C_6H_{11}O_2N_2I = H_2N\cdot CO\cdot NH\cdot CO\cdot CHI\cdot CH(CH_3)_2$ *(S. 64)*. Verhalten im Organismus: BRÖKING, *C.* **1910** II, 1147; BORUTTAU, *C.* **1911** I, 167.

N.N'-Bis-[α-brom-isovaleryl]-harnstoff $C_{11}H_{18}O_3N_2Br_2 = CO[NH\cdot CO\cdot CHBr\cdot CH(CH_3)_2]_2$. *B.* Aus α-Brom-isovaleramid und Oxalylchlorid in siedendem Benzol (KNOLL & Co., D. R. P. 287017; *C.* **1915** II, 932; *Frdl.* **12**, 700). — Prismen (aus Methanol). F: 117° bis 119° (KNOLL & Co.). Gibt mit verd. Natronlauge [α-Brom-isovaleryl]-harnstoff (BAYER & Co., KNOLL & Co., D. R. P. 283105; *C.* **1915** I, 814; *Frdl.* **12**, 706).

Diäthylacetyl-harnstoff $C_7H_{14}O_2N_2 = H_2N\cdot CO\cdot NH\cdot CO\cdot CH(C_2H_5)_2$ *(S. 64)*. Gibt mit Brom Diäthylbromacetyl-harnstoff (BAYER & Co., D. R. P. 225710; *C.* **1910** II, 1008; *Frdl.* **10**, 1160).

Diäthylbromacetyl-harnstoff („Adalin") $C_7H_{13}O_2N_2Br = H_2N\cdot CO\cdot NH\cdot CO\cdot CBr(C_2H_5)_2$. *B.* Aus Diäthylacetylisocyanat durch Einw. von Brom und Behandlung des Reaktionsproduktes mit wäßr. Ammoniak (BAYER & Co., D. R. P. 282097; *C.* **1915** I, 409; *Frdl.* **12**, 703). Aus Diäthylacetyl-harnstoff und Brom (B. & Co., D. R. P. 225710; *C.* **1910** II, 1008; *Frdl.* **10**, 1160). Aus Diäthylbromacetylbromid bei Einw. von Mercurocyanat in siedendem Benzin und nachfolgender Behandlung mit gasförmigem Ammoniak (B. & Co., D. R. P. 271682; *C.* **1914** I, 1318; *Frdl.* **11**, 936). Aus Diäthylbromacetylbromid und Harnstoff (B. & Co., D. R. P. 225710). Aus Diäthylbromacetamid bei Einw. von Carbamidsäurechlorid in pyridinhaltigem Benzol (Chem. Fabr. BECKMANN, D. R. P. 262048; *C.* **1913** II, 464; *Frdl.* **11**, 936) oder von Cyansäure in Tetrachlorkohlenstoff bei 100° (B. & Co., D. R. P. 249906; *C.* **1912** II, 652; *Frdl.* **11**, 935). Bei Einw. von Ammoniak auf Diäthylbromacetylcarbamidsäure-phenylester (B. & Co., D. R. P. 225710) oder Diäthylbromacetylcarbamidsäurechlorid (B. & Co., D. R. P. 249906) oder Diäthylbromacetylcarbamidsäurebromid (B. & Co., D. R. P. 253159; *C.* **1912** II, 1954; *Frdl.* **11**, 935). Aus Diäthylbromacetyl-cyanamid und 98%iger Schwefelsäure (B. & Co., D. R. P. 225710). Aus N.N'-Bis-[diäthylbromacetyl]-harnstoff in Methanol durch wäßr. Ammoniak (B. & Co., KNOLL & Co., D. R. P. 283105; *C.* **1915** I, 814; *Frdl.* **12**, 706). Aus O-Methyl-N-diäthylbromacetyl-isoharnstoff durch Erwärmen mit starker Salzsäure oder durch Erhitzen des Hydrochlorids (B. & Co., D. R. P. 243233; *C.* **1912** I, 618; *Frdl.* **10**, 1161). Aus Diäthylbromacetyl-thioharnstoff und $KMnO_4$ in wäßr. alkoh. Lösung (B. & Co., D. R. P. 225710). — Geruch- und geschmacklose Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 114—118° (B. & Co., D. R. P. 225710), 117—118° (ROSENMUND, HERRMANN, *C.* **1912** I, 1793). Sehr wenig löslich in kaltem Wasser, leicht in Alkohol und in Aceton, ziemlich schwer in Petroläther (B. & Co., D. R. P. 225710). Löslich in kaltem Wasser zu 0,05% (*C.* **1911** I, 18). — Gibt beim Kochen mit Wasser oder mit Pyridin die Verbindung $C_7H_{12}O_2N_2$ (s. S. 30), mit siedenden Alkalilösungen außerdem das Ureid der α-Äthylcrotonsäure (?), ein hochsiedendes Öl (Kp: 283—286°), NH_3, HCN und HBr (R., H.; vgl. B. & Co., D. R. P. 225710). — Wird beim Durchgang durch den Organismus im Harn größtenteils als eine bromhaltige Verbindung vom Schmelzpunkt 87—89° ausgeschieden (FILIPPI, *C.* **1911** II, 1468). — Pharmakologische Eigenschaften: FILIPPI, AIRILA, *C.* **1913** I, 2055; RINGIER, *C.* **1913** II, 1891; GENSLER, *Ar. Pth.* **79**, 42; EBSTEIN, *C.* **1918** II, 654; REDONNET, *C.* **1919** III, 72. Vergiftung durch Adalin: KIRCHBERG, *C.* **1919** I, 190. — Prüfung: Deutsches Arzneibuch, 6. Ausgabe [Berlin 1926], S. 35.

Verbindung $C_7H_{12}O_2N_2$. *B.* Durch längeres Kochen von Adalin mit Wasser oder Pyridin (ROSENMUND, HERRMANN, *C.* **1912** I, 1794). — Nadeln (aus Benzol). F: 182—183°. Schwer löslich in kaltem Wasser und Petroläther, leicht in Alkohol, Äther, Benzol, Chloroform.

N-Acetyl-N'-diäthylbromacetyl-harnstoff $C_9H_{15}O_3N_2Br = CH_3\cdot CO\cdot NH\cdot CO\cdot NH\cdot CO\cdot CBr(C_2H_5)_2$. *B.* Aus Diäthylbromacetyl-isocyanat und Acetamid oder aus Acetylisocyanat und Diäthylbromacetamid (BAYER & Co., D. R. P. 286760; *C.* **1915** II, 770; *Frdl.* **12**, 704). — Farblose Krystalle (aus Wasser). F: 108—109°. In Äther und Aceton leicht löslich, in Petroläther und kaltem Wasser schwer löslich.

N.N'-Bis-[diäthylbromacetyl]-harnstoff $C_{11}H_{18}O_3N_2Br_2 = CO[NH\cdot CO\cdot CBr(C_2H_5)_2]_2$. *B.* Aus Diäthylbromacetamid und Oxalylchlorid in siedendem Benzol (BAYER & Co., KNOLL & Co., D. R. P. 283105; *C.* **1915** I, 814; *Frdl.* **12**, 706; B. & Co., D. R. P. 287001; *C.* **1915** II, 932; *Frdl.* **12**, 705). Aus Diäthylbromacetamid und Diäthylbromacetyl-isocyanat oder Diäthylbromacetyl-carbamidsäurechlorid (B. & Co., D. R. P. 286760; *C.* **1915** II, 770; *Frdl.* **12**, 704). — Schwach bittere Krystalle (aus Petroläther oder Methanol). F: 87—88°. Leicht löslich in Alkohol, Äther, schwer in kaltem Wasser. — Gibt mit NH_3 Diäthylbromacetyl-harnstoff (B. & Co., KNOLL & Co.).

[β.β-Diäthyl-propionyl]-harnstoff $C_8H_{16}O_2N_2 = H_2N\cdot CO\cdot NH\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH(C_2H_5)_2$. *B.* Aus β.β-Diäthyl-propionylchlorid und Harnstoff (BAYER & Co., D. R. P. 222809; *C.* **1910** II, 254; *Frdl.* **10**, 1162). — Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 197°.

μ.ν-Dibrom-behensäure-ureid $C_{23}H_{44}O_2N_2Br_2 = H_2N\cdot CO\cdot NH\cdot CO\cdot [CH_2]_{11}\cdot CHBr\cdot CHBr\cdot [CH_2]_7\cdot CH_3$. *B.* Aus μ.ν-Dibrom-behensäurechlorid und Harnstoff (BAYER & Co., D. R. P. 248993; *C.* **1912** II, 395; *Frdl.* **11**, 911). — Krystalle (aus Methanol). F: 149°.

Ureid der α-Äthyl-crotonsäure $C_7H_{12}O_2N_2 = H_2N\cdot CO\cdot NH\cdot CO\cdot C(C_2H_5):CH\cdot CH_3$. *B.* Entsteht anscheinend aus Adalin (S. 29) beim Behandeln mit siedenden Alkalilösungen (ROSENMUND, HERRMANN, *C.* **1912** I, 1794). — Nadeln (aus kaltem Äther + Petroläther). F: 91°. — Entfärbt Brom-Lösung.

Harnstoffderivate von Polycarbonsäuren.

Oxalsäure-monoureid, Oxalursäure $C_3H_4O_4N_2 = H_2N\cdot CO\cdot NH\cdot CO\cdot CO_2H$ *(S. 64)*. *B.* Neben Oxalsäurediureid aus Allantoin mit Ammoniumpersulfat in heißer Natriumacetat- oder Ammoniumacetat-Lösung oder mit $KMnO_4$ in schwach essigsaurer oder bicarbonat-alkalischer Lösung (BILTZ, TOPP, *B.* **46**, 1408). Aus Oxalsäurediureid und Kalilauge (B., T., *B.* **46**, 1413). — Beginnt von ca. 205° an zu sintern und sich zu zersetzen (B., T.). — Gibt beim Kochen mit Eisessig wenig Parabansäure (B., T., *B.* **46**, 1415). Spaltet mit NaOBr 1 Atom N ab (v. CORDIER, *M.* **33**, 776). — $NH_4C_3H_3O_4N_2$. Zersetzt sich bei 243—245°; löslich in Wasser bei Zimmertemperatur zu 17% (B., T., *B.* **46**, 1408). — Kaliumsalz. F: 248—250° (B., T., *B.* **46**, 1413). — $AgC_3H_3O_4N_2$. Löslich in siedendem Wasser zu 0,8%, sehr wenig löslich in kaltem Wasser; färbt sich am Licht langsam dunkel (B., T., *B.* **46**, 1409).

Oxalsäure-diureid, Oxalyldiureid $C_4H_6O_4N_4 = H_2N\cdot CO\cdot NH\cdot CO\cdot CO\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Beim Vermischen von 6 Mol gepulvertem Harnstoff mit 1 Mol Oxalylchlorid, neben Parabansäure (BORNWATER, *R.* **31**, 124; vgl. BILTZ, TOPP, *B.* **46**, 1393). Neben Oxalursäure bei der Oxydation von Allantoin mit Ammoniumpersulfat in konzentrierter wäßriger Lösung bei Wasserbadtemperatur in Gegenwart von Ammoniumacetat oder Natriumacetat oder mit $KMnO_4$ in schwach essigsaurer oder bicarbonat-alkalischer Lösung (B., T., *B.* **46**, 1407). — Prismen. F: 270—275° (Zers.); löslich in ca. 5 Tln. konz. Schwefelsäure, in ca. 2000 Tln. siedendem Eisessig, sonst unlöslich (B., T.). — Entwickelt mit Kalilauge Ammoniak (Bo.; B., T.), wobei sich Oxalursäure und Oxalsäure bilden (B., T.). Recht beständig gegen Säuren (B., T.). Gibt beim Erhitzen mit rauchender Jodwasserstoffsäure (D: 1,96) auf 130—140° etwas Hydantoin (B., T., *B.* **46**, 1415).

Harnstoff-N.N'-dioxalsäure-diäthylester, Carbonyl-di-[oxamäthan] $C_9H_{12}O_7N_2 = CO(NH\cdot CO\cdot CO_2\cdot C_2H_5)_2$. *B.* Aus Oxalylchlorid und Oxamäthan $H_2N\cdot CO\cdot CO\cdot O\cdot C_2H_5$ in siedendem Benzol (BORNWATER, *R.* **32**, 335). — Nadeln (aus Alkohol). F: 115—116°.

Malonsäure-ureid-nitril, Cyanacetyl-harnstoff $C_4H_5O_2N_3 = H_2N\cdot CO\cdot NH\cdot CO\cdot CH_2\cdot CN$ *(S. 66)*. Spaltet mit Bromlauge ca. $1^1/_2$ Atome Stickstoff ab (v. CORDIER, *M.* **35**, 10). Liefert beim Erhitzen mit Alkohol und H_2SO_4 Cyanessigsäureäthylester (SPIEGEL, *B.* **51**, 298).

Diäthylmalonsäure-ureid-nitril, [Diäthyl-cyan-acetyl]-harnstoff C $H_2N\cdot CO\cdot NH\cdot CO\cdot C(C_2H_5)_2\cdot CN$ *(S. 68)*. Liefert beim Erhitzen mit Alkohol Diäthylcyanessigsäureäthylester (SPIEGEL, *B.* **51**, 298).

Harnstoffderivate der Kohlensäure (Allophansäure, Biuret, Carbonyldiurethan usw.).

Allophansäure $C_2H_4O_3N_2 = H_2N\cdot CO\cdot NH\cdot CO_2H$ *(S. 69)*. Verwendung der Ester $H_2N\cdot CO\cdot NH\cdot CO_2\cdot R$ zur Isolierung und Identifizierung der Alkohole R·OH: BÉHAL, *C. r.* **168**, 945; *Bl.* [4] **25**, 474. Allophanate der primären und sekundären Alkohole zerfallen

bei Einw. siedender Alkalilauge, die der tertiären schon beim Kochen mit Wasser in Alkohol, CO_2 und Harnstoff (B.).

Methylallophanat, Allophansäure-methylester $C_3H_6O_3N_2 = H_2N\cdot CO\cdot NH\cdot CO_2\cdot CH_3$ *(S. 69)*. *B.* Beim Erhitzen von Carbamidsäuremethylester mit Phosphorpentoxyd auf 100° (BILLMANN, BJERRUM, *B.* **50**, 509). — F: 216—218° (BIL., BJ.), 212° (BÉHAL, *Bl.* [4] **25**, 477). Löslichkeit bei 17°: 0,14 g in 100 cm^3 Alkohol, 0,03 g in 100 cm^3 Äther (BÉ.).

Äthylallophanat, Allophansäure-äthylester $C_4H_8O_3N_2 = H_2N\cdot CO\cdot NH\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ *(S. 69)*. *B.* Aus Urethan und Phosphorpentoxyd auf dem Wasserbade (BILLMANN, BJERRUM, *B.* **50**, 508). Aus Carbonyldiurethan mit alkoh. Ammoniak im Rohr bei 100° (DAINS, *Am. Soc.* **21**, 191) oder mit 28%igem wäßr. Ammoniak oder mit wäßr. Äthylamin-Lösung in der Kälte (D., GREIDER, KIDWELL, *Am. Soc.* **41**, 1007). Aus Cyanurethan (S. 39) durch schwaches Erwärmen mit 50%iger Schwefelsäure (MERCK, D. R. P. 248164; *C.* **1912** II, 210; *Frdl.* **11**, 892; vgl. BAESSLER, *J. pr.* [2] **16**, 159). Beim Kochen von Cyanamiddicarbonsäurediäthylester (S. 39) mit Salzsäure (D: 1,08) (DIELS, GOLLMANN, *B.* **44**, 3163). In geringer Menge aus je 1 Mol Oxamäthan, N-Brom-acetamid und KOH in Wasser auf dem Wasserbad; die Ausbeute wird erhöht durch Behandeln des Reaktionsproduktes mit NH_3 (MAUGUIN, *A. ch.* [8] **22**, 348). Aus dem Kaliumsalz des Harnstoff-N-oxalsäure-N'-carbonsäureäthylesters (S. 34) oder dem Harnstoff-N-oxalsäureäthylester-N'-carbonsäureäthylester (S. 34) mit siedendem Wasser oder konz. Ammoniak in der Kälte (M., *A. ch.* [8] **22**, 355, 362; BORNWATER, *R.* **32**, 337). Aus Oxamidsäureazid beim Kochen mit absol. Alkohol (CURTIUS, *J. pr.* [2] **91**, 427). Aus α-Oxysäureaziden beim Erwärmen mit absol. Alkohol (C., *J. pr.* [2] **94**, 283; **95**, 187). — Löslichkeit: 0,455 g in 100 cm^3 Alkohol (20,5°), 0,080 g in 100 cm^3 Äther (19,5°) (BÉHAL, *Bl.* [4] **25**, 477). — Beim Erhitzen mit o-Toluidin entsteht ω.ω'-Bis-[o-tolyl]-biuret (DAINS, GREIDER, KIDWELL, *Am. Soc.* **41**, 1010). — $Ag_2C_4H_6O_3N_2$. *B.* Beim Versetzen einer ammoniakhaltigen wäßr. Lösung von Äthylallophanat mit festem Silbernitrat (D., G., K., *Am. Soc.* **41**, 1005). Weiße Krystalle. — $C_4H_8O_3N_2 + HNO_3$. *B.* Aus Äthylallophanat und konz. Salpetersäure bei 40—50° (MAUGUIN, *A. ch.* [8] **22**, 352). Platten. Wird durch Wasser zersetzt.

S. 69, Z. 26 v. u. statt „$H_2N\cdot CO\cdot NH\cdot CO\cdot O\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$" lies „dem Monoäthylester der ω-Carboxy-hydantoinsäure".

Allophansäure-propylester $C_5H_{10}O_3N_2 = H_2N\cdot CO\cdot NH\cdot CO_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_3$ *(S. 70)*. *B.* Beim Einleiten von Cyansäure-Dampf in Propylalkohol unter Kühlung (BÉHAL, *Bl.* [4] **25**, 477). — F: 175,5°. Löslichkeit bei 17°: 0,750 g in 100 cm^3 Alkohol, 0,139 g in 100 cm^3 Äther.

Allophansäure-isopropylester $C_5H_{10}O_3N_2 = H_2N\cdot CO\cdot NH\cdot CO_2\cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Beim Einleiten von Cyansäure-Dampf in Isopropylalkohol in der Kälte (BÉHAL, *Bl.* [4] **25**, 478). — F: 180°. Löslichkeit bei 16°: 0,815 g in 100 cm^3 absol. Alkohol, 0,521 g in 100 cm^3 absol. Äther.

Allophansäure-[β.β.β-trichlor-isopropyl]-ester $C_5H_7O_3N_2Cl_3 = H_2N\cdot CO\cdot NH\cdot CO_2\cdot CH(CH_3)\cdot CCl_3$. *B.* Aus β.β.β-Trichlor-isopropylalkohol und Carbamidsäurechlorid auf dem Wasserbade (Chininfabr. ZIMMER & Co., D. R. P. 225712; *C.* **1910** II, 1009; *Frdl.* **10**, 1167). — Prismen (aus verd. Alkohol). F: 186°. Ziemlich leicht löslich in Alkohol und Aceton, schwer in Äther und Benzol.

Allophansäure-butylester $C_6H_{12}O_3N_2 = H_2N\cdot CO\cdot NH\cdot CO_2\cdot [CH_2]_3\cdot CH_3$. *B.* Beim Einleiten von Cyansäure-Dampf in Butylalkohol in der Kälte (BÉHAL, *Bl.* [4] **25**, 477). — F: 149,5—150,5°. Löslichkeit bei 18°: 1,230 g in 100 cm^3 Alkohol, 0,246 g in 100 cm^3 Äther.

Allophansäureester des Methyläthylcarbinols $C_6H_{12}O_3N_2 = H_2N\cdot CO\cdot NH\cdot CO_2\cdot CH(CH_3)\cdot C_2H_5$. F: 159,5° (BÉHAL, *Bl.* [4] **25**, 478). Löslichkeit bei 18°: 0,748 g in 100 cm^3 Alkohol, 0,571 g in 100 cm^3 Äther. Löslich in ca. 11 Tln. siedendem 96%igem Alkohol.

Allophansäure-isobutylester $C_6H_{12}O_3N_2 = H_2N\cdot CO\cdot NH\cdot CO_2\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)_2$. Nadeln (aus Wasser). F: 178—179° (REMFRY, *Soc.* **99**, 624). F: 180,5°; Löslichkeit bei 15°: 0,947 g in 100 cm^3 Alkohol, 0,302 g in 100 cm^3 Äther (BÉHAL, *Bl.* [4] **25**, 477).

Allophansäure-tert.-butylester $C_6H_{12}O_3N_2 = H_2N\cdot CO\cdot NH\cdot CO_2\cdot C(CH_3)_3$. F: 190° (BÉHAL, *Bl.* [4] **25**, 478). Löslichkeit bei 15°: 0,723 g in 100 cm^3 absol. Alkohol, 0,290 g in 100 cm^3 Äther. Löslich in ca. 10 Tln. siedenden absoluten Alkohols.

Allophansäureester des Acetonchloroforms $C_5H_9O_3N_2Cl_3 = H_2N\cdot CO\cdot NH\cdot CO_2\cdot C(CH_3)_2\cdot CCl_3$. *B.* Durch Einw. von Carbamidsäurechlorid auf Acetonchloroform bei Zimmertemperatur (WOLFFENSTEIN, LOEWY, BACHSTEZ, *B.* **48**, 2042). — Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 114°. Löslich in den gebräuchlichen Solvenzien außer Ligroin. — Wirkt krampferregend (W., L., B., *B.* **48**, 2038; L., W., *Ar. Pth.* **79**, 334).

Allophansäureester des Methylpropylcarbinols $C_7H_{14}O_3N_2 = H_2N\cdot CO\cdot NH\cdot CO_2\cdot CH(CH_3)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_3$. F: 154° (BÉHAL, *Bl.* [4] **25**, 478). Löslichkeit bei 18°: 0,535 g in 100 cm^3 Alkohol, 0,531 g in 100 cm^3 Äther.

Allophansäureester des Diäthylcarbinols $C_7H_{14}O_3N_2 = H_2N\cdot CO\cdot NH\cdot CO_2\cdot CH(C_2H_5)_2$. F: 179,5° (BÉHAL, *Bl.* [4] **25**, 478). Löslichkeit bei 18°: 0,996 g in 100 cm³ Alkohol, 0,457 g in 100 cm³ Äther.

Allophansäure-tert.-amylester $C_7H_{14}O_3N_2 = H_2N\cdot CO\cdot NH\cdot CO_2\cdot C(CH_3)_2\cdot C_2H_5$. F: 149° bis 150° (Chem. Werke BYK, D. R. P. 226228; *C.* **1910** II, 1174; *Frdl.* **10**, 1166), 151—152° (korr.) (REMFRY, *Soc.* **99**, 625), 152° (BÉHAL, *Bl.* [4] **25**, 478). Löslichkeit: 1,125 g in 100 cm³ absol. Alkohol (15,5°), 0.289 g in 100 cm³ Äther (16°) (B.).

Allophansäure-isoamylester $C_7H_{14}O_3N_2 = H_2N\cdot CO\cdot NH\cdot CO_2\cdot C_5H_{11}$ *(S. 70)*. F: 150° (BÉHAL, *Bl.* [4] **25**, 477). Löslichkeit bei 13°: 1,411 g in 100 cm³ absol. Alkohol, 0,698 g in 100 cm³ Äther.

Allophansäure-hexylester $C_8H_{16}O_3N_2 = H_2N\cdot CO\cdot NH\cdot CO_2\cdot [CH_2]_5.CH_3$. F: 165° (BÉHAL, *Bl.* [4] **25**, 477). Löslichkeit bei 17° bezw. 20°: 0,48 bezw. 0,63 g in 100 cm³ absol. Alkohol, 0,12 bezw. 0,18 g in 100 cm³ Äther. Löslich in ca. 7 Tln. siedenden Alkohols.

Allophansäureester des Methylbutylcarbinols $C_8H_{16}O_3N_2 = H_2N\cdot CO\cdot NH\cdot CO_2\cdot CH(CH_3)\cdot [CH_2]_3\cdot CH_3$. F: 173° (BÉHAL, *Bl.* [4] **25**, 478). Löslichkeit bei 17°: 0,97 g in 100 cm³ Alkohol, 0,30 g in 100 cm³ Äther.

Allophansäureester des Dimethylpropylcarbinols $C_8H_{16}O_3N_2 = H_2N\cdot CO\cdot NH\cdot CO_2\cdot C(CH_3)_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_3$. F: 128° (BÉHAL, *Bl.* [4] **25**, 478). Löslichkeit bei 16°: 2,40 g in 100 cm³ absol. Alkohol, 0,965 g in 100 cm³ Äther.

Allophansäureester des Äthylisopropylcarbinols $C_8H_{16}O_3N_2 = H_2N\cdot CO\cdot NH\cdot CO_2\cdot CH(C_2H_5)\cdot CH(CH_3)_2$. F: 179° (BÉHAL, *Bl.* [4] **25**, 478). Löslichkeit: 1,361 g in 100 cm³ absol. Alkohol (20°), 0,485 g in 100 cm³ absol. Äther (19°). Löslich in 6,5 Tln. siedenden 96%igen Alkohols.

Allophansäureester des Methylisobutylcarbinols $C_8H_{16}O_3N_2 = H_2N\cdot CO\cdot NH\cdot CO_2\cdot CH(CH_3)\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)_2$. F: 161° (BÉHAL, *Bl.* [4] **25**, 478). Löslichkeit bei 16,5°: 0,288 g in 100 cm³ Alkohol, 0,198 g in 100 cm³ Äther.

Allophansäure-isohexylester $C_8H_{16}O_3N_2 = H_2N\cdot CO\cdot NH\cdot CO_2\cdot [CH_2]_3\cdot CH(CH_3)_2$. F: 162° (BÉHAL, *Bl.* [4] **25**, 477). Löslichkeit bei 14°: 0,471 g in 100 cm³ absol. Alkohol, 0,22 g in 100 cm³ absol. Äther.

Allophansäure-n-heptylester $C_9H_{18}O_3N_2 = H_2N\cdot CO\cdot NH\cdot CO_2\cdot [CH_2]_6\cdot CH_3$. F: 160° (BÉHAL, *Bl.* [4] **25**, 477). Löslichkeit bei 17° bezw. 19,7°: 0,35 bezw. 0,40 g in 100 cm³ absol. Alkohol, 0,12 bezw. 0,16 g in 100 cm³ Äther. Löslich in ca. 7 Teilen siedendem Alkohol.

Allophansäureester des Dipropylcarbinols $C_9H_{18}O_3N_2 = H_2N\cdot CO\cdot NH\cdot CO_2\cdot CH(CH_2\cdot CH_2\cdot CH_3)_2$. F: 206° (BÉHAL, *Bl.* [4] **25**, 478). Löslichkeit bei 16,5°: 0,410 g in 100 cm³ Alkohol, 0,191 g in 100 cm³ Äther.

Allophansäureester des Dimethylisobutylcarbinols $C_9H_{18}O_3N_2 = H_2N\cdot CO\cdot NH\cdot CO_2\cdot C(CH_3)_2\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)_2$. F: 132° (BÉHAL, *Bl.* [4] **25**, 478). Löslichkeit bei 14°: 0,920 g in 100 cm³ absol. Alkohol, 0,446 g in 100 cm³ Äther.

Allophansäure-prim.-n-octylester $C_{10}H_{20}O_3N_2 = H_2N\cdot CO\cdot NH\cdot CO_2\cdot [CH_2]_7\cdot CH_3$. F: 157° (BÉHAL, *Bl.* [4] **25**, 477). Löslichkeit bei 17°: 0,22 g in 100 cm³ absol. Alkohol, 0,14 g in 100 cm³ Äther. Löslich in ca. 7 Teilen siedendem Alkohol.

Allophansäure-sek.-n-octylester $C_{10}H_{20}O_3N_2 = H_2N\cdot CO\cdot NH\cdot CO_2\cdot CH(CH_3)\cdot [CH_2]_5\cdot CH_3$ *(vgl. S. 70)*. F: 155° (BÉHAL, *Bl.* [4] **25**, 478). Löslichkeit bei 14°: 0,204 g in 100 cm³ absol. Alkohol, 0,069 g in 100 cm³ Äther.

Allophansäureester des Diäthylpropylcarbinols $C_{10}H_{20}O_3N_2 = H_2N\cdot CO\cdot NH\cdot CO_2\cdot C(C_2H_5)_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_3$. F: 149° (BÉHAL, *Bl.* [4] **25**, 478). Löslichkeit bei 16°: 1,144 g in 100 cm³ absol. Alkohol, 0,531 g in 100 cm³ Äther.

Allophansäure-n-nonylester $C_{11}H_{22}O_3N_2 = H_2N\cdot CO\cdot NH\cdot CO_2\cdot [CH_2]_8\cdot CH_3$. F: 158° (BÉHAL, *Bl.* [4] **25**, 477). Löslichkeit: 0,12 g in 100 cm³ absol. Alkohol (17°), 0,091 g in 100 cm³ Äther (13°).

Allophansäureester des Diisobutylcarbinols $C_{11}H_{22}O_3N_2 = H_2N\cdot CO\cdot NH\cdot CO_2\cdot CH[CH_2\cdot CH(CH_3)_2]_2$. F: 156° (BÉHAL, *Bl.* [4] **25**, 478). Löslichkeit bei 16,5°: 1,158 g in 100 cm³ Alkohol, 1,064 g in 100 cm³ Äther.

Allophansäureester des Diäthylisobutylcarbinols $C_{11}H_{22}O_3N_2 = H_2N\cdot CO\cdot NH\cdot CO_2\cdot C(C_2H_5)_2\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)_2$. F: 145° (BÉHAL, *Bl.* [4] **25**, 478). Löslichkeit: 1,340 g in 100 cm³ absol. Alkohol (16°), 0,891 g in 100 cm³ absol. Äther (15,5°).

Allophansäure-n-decylester $C_{12}H_{24}O_3N_2 = H_2N\cdot CO\cdot NH\cdot CO_2\cdot [CH_2]_9\cdot CH_3$. F: 159° (BÉHAL, *Bl.* [4] **25**, 477). Löslichkeit bei 17°: 0,054 g in 100 cm³ absol. Alkohol, 0,058 g in 100 cm³ Äther; bei 20,7°: 0,070 g in 100 cm³ absol. Alkohol, 0,068 g in 100 cm³ Äther. Löslich in ca. 8 Teilen siedendem absol. Alkohol.

Allophansäureester des inaktiven Tetrahydrolinalools $C_{12}H_{24}O_3N_2 = H_2N \cdot CO \cdot NH \cdot CO_2 \cdot C(CH_3)(C_2H_5) \cdot [CH_2]_3 \cdot CH(CH_3)_2$. F: 110—111°; erweicht bei 106—107° (BARBIER, LOCQUIN, *C. r.* **158**, 1557; *A. ch.* [9] **2**, 399).

Allophansäureester des linksdrehenden Tetrahydrolinalools $C_{12}H_{24}O_3N_2 = H_2N \cdot CO \cdot NH \cdot CO_2 \cdot C(CH_3)(C_2H_5) \cdot [CH_2]_3 \cdot CH(CH_3)_2$. F: 85—88° (BARBIER, LOCQUIN, *C. r.* **158**, 1557; *A. ch.* [9] **2**, 399).

Allophansäure-n-undecylester $C_{13}H_{26}O_3N_2 = H_2N \cdot CO \cdot NH \cdot CO_2 \cdot [CH_2]_{10} \cdot CH_3$. F: 155,5—156° (BÉHAL, *Bl.* [4] **25**, 477). Löslichkeit bei 13°: 0,105 g in 100 cm³ absol. Alkohol, 0,117 g in 100 cm³ Äther.

Allophansäure-n-dodecylester $C_{14}H_{28}O_3N_2 = H_2N \cdot CO \cdot NH \cdot CO_2 \cdot [CH_2]_{11} \cdot CH_3$. F: 159,5° (BÉHAL, *Bl.* [4] **25**, 477). Löslichkeit bei 17° bezw. 20,7°: 0,015 g bezw. 0,028 g in 100 cm³ absol. Alkohol, 0,025 bezw. 0,053 g in 100 cm³ Äther.

Allophansäureester des Dimethyl-n-nonyl-carbinols $C_{14}H_{28}O_3N_2 = H_2N \cdot CO \cdot NH \cdot CO_2 \cdot C(CH_3)_2 \cdot [CH_2]_8 \cdot CH_3$. F: 113,5° (BÉHAL, *Bl.* [4] **25**, 478). Löslichkeit bei 14°: 0,642 g in 100 cm³ absol. Alkohol, 0,793 g in 100 cm³ absol. Äther. Löslich in 5—6 Teilen siedendem absol. Alkohol.

Allophansäure-allylester $C_5H_8O_3N_2 = H_2N \cdot CO \cdot NH \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot CH:CH_2$. F: 165° (BÉHAL, *Bl.* [4] **25**, 478). Löslichkeit bei 18°: 0,855 g in 100 cm³ Alkohol, 0,212 g in 100 cm³ Äther.

Allophansäureester des Undecylenalkohols $C_{13}H_{24}O_3N_2 = H_2N \cdot CO \cdot NH \cdot CO_2 \cdot [CH_2]_9 \cdot CH:CH_2$. F: 143° (BÉHAL, *Bl.* [4] **25**, 478). Löslichkeit bei 17°: 0,642 g in 100 cm³ Alkohol, 0,181 g in 100 cm³ Äther.

Allophansäure-tetrachloräthylester $C_4H_4O_3N_2Cl_4 = H_2N \cdot CO \cdot NH \cdot CO_2 \cdot CHCl \cdot CCl_3$. *B.* Aus Chloral und Carbamidsäurechlorid in Äther (Chininfabr. ZIMMER & Co., D.R.P. 225712; *C.* **1910** II, 1009; *Frdl.* **10**, 1167). — Krystalle. Zersetzt sich bei ca. 160°. In Alkohol und Aceton leicht löslich, in Benzol, Essigester und Äther schwer löslich.

Allophansäurechlorid $C_2H_3O_2N_2Cl = H_2N \cdot CO \cdot NH \cdot COCl$. *B.* Aus Carbamidsäurechlorid bei 30° in Benzol oder ohne Lösungsmittel (Chininfabr. ZIMMER & Co., D.R.P. 238961; *C.* **1911** II, 1285; *Frdl.* **10**, 109). — Weißes, an der Luft rauchendes Pulver. Unlöslich in organischen Lösungsmitteln. Mit Wasser entsteht unter stürmischer CO_2-Entwicklung Harnstoff.

Kohlensäure-amid-ureid, Allophansäureamid, Biuret $C_2H_5O_2N_3 = H_2N \cdot CO \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2$ *(S. 70)*. *B.* Aus Biuret-ω-carbonsäurechlorid (S. 34) und Wasser (Chininfabr. ZIMMER & Co., D.R.P. 238961; *C.* **1911** II, 1285; *Frdl.* **10**, 109). — Einfluß von Biuret auf die Krystallform von Ammoniumchlorid: GAUBERT, *C.* **1916** I, 454. Biuret erniedrigt die elektrische Leitfähigkeit von Borsäure in Wasser (BÖESEKEN, *R.* **37**, 146). — Bei kurzem Erhitzen von Biuret über den Schmelzpunkt bilden sich unter Entwicklung von NH_3 und Cyansäure Harnstoff und Cyanursäure neben geringeren Mengen Ammelid (WERNER, *Soc.* **103**, 2278; vgl. W., *Soc.* **103**, 1014), das nach WERNER mit dem Tris-cyanharnstoff von HANTZSCH, BAUER (*B.* **38**, 1013) identisch sein soll. Biuret gibt beim Chlorieren in Wasser Dichlorbiuret (S. 35) (DATTA, GUPTA, *Am. Soc.* **37**, 576). Spaltet mit NaOBr 2 Atome Stickstoff ab (v. CORDIER, *M.* **33**, 786). Bildet mit Xanthydrol symm. Dixanthyl-biuret (Syst. No. 2640) vom Schmelzpunkt 260° (FOSSE, *C. r.* **158**, 1434; *A. ch.* [9] **6**, 40). — Colorimetrische Bestimmung auf Grund der „Biuretreaktion": WERNER, *Soc.* **103**, 2282. — Zur Zusammensetzung des „Biuretkupfers" vgl.: KOBER, SUGIURA, *Am.* **48**, 410. Absorptionsspektrum des „Biuretkupfers" in wäßrig-alkalischer Lösung: K., HAW, *Am. Soc.* **38**, 468. — $2C_2H_5O_2N_3 + 2KOH + CuO(+H_2O?)$ *(S. 71)*. F: 221° (Zers.) (LEY, WERNER, *B.* **46**, 4049). — $KCuC_2H_2O_2N_3 + 3H_2O$. *B.* Aus 1,2 g Biuret, 1,1 g KOH und 1 g Kupferacetat in wäßrig-alkoholischer Lösung durch Zusatz von Alkohol (L., W.). Rotviolette Säulen; unlöslich in Alkohol; wird durch Wasser zersetzt. — Verbindung von Biuret mit Wasserstoffperoxyd $5C_2H_5O_2N_3 + H_2O_2$. Krystalle (STOLTZENBERG, *B.* **49**, 1546).

Acetylbiuret $C_4H_7O_3N_3 = CH_3 \cdot CO \cdot NH \cdot CO \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2$ *(S. 72)*. Gibt beim Chlorieren in Wasser Dichlor-acetyl-biuret (S. 35) (DATTA, GUPTA, *Am. Soc.* **37**, 577). Bei der Einw. von Acetylchlorid entsteht nicht Oxydimethyltriazin (OSTROGOVICH, *G.* **27** II, 428), sondern Dioxymethyltriazin $HN{<}{C(CH_3):N \atop CO—NH}{>}CO$ (Syst. No. 3888) (O., *G.* **41** II, 72).

Formyl-acetyl-biuret $C_5H_7O_4N_3 = HCO \cdot NH \cdot CO \cdot NH \cdot CO \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3(?)$. *B.* Aus Allantoxaidin (Syst. No. 3614) durch Einw. von siedendem Essigsäureanhydrid (BILTZ, GIESLER, *B.* **46**, 3415). — Blättchen (aus Essigester und Chloroform). Beginnt bei 176° zu sintern; F: 184—185° (korr.). Leicht löslich in Wasser, Alkohol, Aceton, Essigester, schwer in Chloroform, Benzol, sehr wenig in Äther. — Gibt erst nach dem Kochen mit 5%iger Schwefelsäure Biuretreaktion.

N-Diäthylbromacetyl-N'-carbäthoxy-harnstoff $C_{10}H_{17}O_4N_2Br = (C_2H_5)_2CBr\cdot CO\cdot NH\cdot CO\cdot NH\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus (nicht isoliertem) Diäthylbromacetylisocyanat und Urethan (BAYER & Co., D.R.P. 286760; *C.* 1915 II, 770; *Frdl.* 12, 704). — Schwach bitter schmeckende Krystalle (aus Petroläther). F: 62—63°. In Alkohol und Äther leicht löslich, in Petroläther schwer löslich, in kaltem Wasser sehr wenig löslich.

Harnstoff-N-oxalsäure-N'-carbonsäureäthylester, Oxalallophansäure-äthylester, N-Carbäthoxy-oxalursäure $C_6H_8O_6N_2 = HO_2C\cdot CO\cdot NH\cdot CO\cdot NH\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Ist in freier Form nicht isoliert worden. Das Kaliumsalz entsteht bei Einw. von Oxamäthan auf die wäßr. Lösung von äquimolekularen Mengen N-Brom-acetamid und KOH bei ca. 40° (MAUGUIN, *A. ch.* [8] 22, 348). — $KC_6H_7O_6N_2$. Nadeln (aus Wasser durch Alkohol). Wird durch siedendes Wasser in Äthylallophanat und saures Kaliumoxalat, durch NH_3 in Äthylallophanat und oxamidsaures Kalium, durch Äthylamin in Äthylallophanat und N-äthyloxamidsaures Kalium zersetzt. — $AgC_6H_7O_6N_2$. Weiß, lichtbeständig. — $Cu(C_6H_7O_6N_2)_2$. Bläulichgrüne Nädelchen; schwer löslich in Wasser.

Harnstoff-N-oxalsäureäthylester-N'-carbonsäureäthylester, Oxalallophansäurediäthylester $C_8H_{12}O_6N_2 = C_2H_5\cdot O_2C\cdot CO\cdot NH\cdot CO\cdot NH\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* In geringer Ausbeute aus je 1 Mol Oxalylchlorid, Oxamidsäureäthylester und Urethan in siedendem Benzol (BORNWATER, *C.* 1913 II, 1739; *R.* 32, 336). Beim Kochen von Äthoxalylchlorid mit Äthylallophanat ohne Lösungsmittel (MAUGUIN, *A. ch.* [8] 22, 361) oder in Benzol-Lösung (B., *R.* 35, 124). Aus C_2H_5I und dem Silbersalz des Oxalallophansäure-äthylesters ohne Lösungsmittel (M.). — Nadeln (aus Äthylacetat). F: 149° (M.), 152° (B.). Löslich in Benzol und Chloroform (M.). — Wird durch siedendes Wasser zersetzt (M.; B.). Gibt mit siedendem Alkohol langsam Äthylallophanat (M.). Mit wäßr. Ammoniak entstehen Äthylallophanat und Oxamid (M.). Mit absolut-alkoholischem Ammoniak bilden sich Amidooxalyl-biuret (s. u.) und Äthylallophanat (B.). Geht bei Einw. von Äthylamin in Äthylallophanat und N.N'-Diäthyl-oxamid über (M.).

Amidooxalyl-biuret $C_4H_6O_4N_4 = H_2N\cdot CO\cdot CO\cdot NH\cdot CO\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Aus Parabansäure und Harnstoff bei 125—130° (GRIMAUX, *Bl.* [2] 32, 120; vgl. a. BILTZ, TOPP, *B.* 46, 1409). Durch Einleiten von NH_3 in die alkoh. Lösung des Oxalallophansäure-diäthylesters (s. o.) (BORNWATER, *C.* 1913 II, 1739; *R.* 32, 337; 35, 125). Wird gereinigt durch Auflösen in konz. Schwefelsäure und Fällen mit Wasser (BI., T.). — F: 270—275° (Zers.) (BI., T.). Unlöslich in den üblichen Lösungsmitteln (Bo., *R.* 32, 337). — Spaltet mit Bromlauge 2 Atome Stickstoff ab (v. CORDIER, *M.* 35, 36). Liefert bei längerem Kochen mit wäßr. Ammoniak Oxalsäure, Harnstoff und anscheinend Biuret (G.). Entwickelt bei Einw. von Kalilauge (D: 1,1—1,4) bei Zimmertemperatur Ammoniak; dabei entsteht oxalursaures Kalium neben unbekannten Kaliumsalzen (BI., T.; vgl. PONOMAREW, *B.* 18, 981). Liefert beim Erhitzen mit rauchender Salpetersäure oder mit Jodwasserstoffsäure (D: 1,5) Oxalsäure (BI., T.). Gibt mit Jodwasserstoffsäure (D: 1,96) bei 130—140° die Verbindung $C_4H_5O_3N_3$ (s. u.) (BI., T.).

Verbindung $C_4H_5O_3N_3$. Ist vielleicht mit Uramil (Syst. No. 3774) identisch (BORNWATER, *R.* 32, 339). *B.* Aus Amidooxalyl-biuret mit Jodwasserstoffsäure (D: 1,96) bei 130—140° (BILTZ, TOPP, *B.* 46, 1416). — Blättchen (aus Alkohol, Eisessig oder Wasser). F: 270—273° (Zers.). — $AgC_4H_4O_3N_3$ (B., T.).

N.N'-Dicarbäthoxy-harnstoff, Carbonyldiurethan $C_7H_{12}O_5N_2 = CO(NH\cdot CO_2\cdot C_2H_5)_2$ *(S. 72)*. *B.* Aus Urethan und Oxalylchlorid in siedendem Benzol (BORNWATER, *C.* 1911 II, 441; *R.* 31, 123). — Nadeln (aus Wasser). F: 105° (B.), 108° (DAINS, GREIDER, KIDWELL, *Am. Soc.* 41, 1004). Ist in wasserfreiem flüssigem Ammoniak unverändert löslich (D., G., K.). Gibt mit wasserhaltigem flüssigem Ammoniak Carbäthoxybiuret (s. u.), wenig Biuret und Cyanursäure (D., G., K.). Mit 28%igem wäßr. Ammoniak erhält man Allophansäureäthylester, Biuret und Cyanursäure, aber — entgegen DAINS (*Am. Soc.* 21, 192) — kein Ammoniumsalz des Carbonyldiharnstoffs (D., G., K.). Mit Äthylamin bildet sich Allophansäureäthylester (D., G., K.). Carbonyldiurethan liefert mit 2 Mol Anilin bei 110—115° ω.ω'-Diphenylbiuret, ω-Phenyl-ω'-carbäthoxy-biuret, Ammoniak und Alkohol; bei 130—150° wird daneben ω.ω'-Diphenyl-carbonyldiharnstoff erhalten; bei 170° bilden sich in geringer Menge die obigen Produkte sowie Phenylharnstoff, während als Hauptprodukt N.N'-Diphenyl-harnstoff auftritt (D., G., K.). Reagiert ähnlich mit o-Toluidin, α-Naphthylamin und β-Naphthylamin (D., G., K.).

Biuret-ω-carbonsäureäthylester, Carbäthoxybiuret $C_5H_9O_4N_3 = H_2N\cdot CO\cdot NH\cdot CO\cdot NH\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Man löst Carbonyldiurethan in flüssigem Ammoniak, das 1—2% Wasser enthält und dunstet ein (DAINS, GREIDER, KIDWELL, *Am. Soc.* 41, 1005). — Blättchen (aus Wasser). F: 162—163° (Zers.). Leicht löslich in Alkohol und Wasser, schwer in Chloroform. Beim Auflösen in Alkali und Ansäuern entsteht Cyanursäure.

Biuret-ω-carbonsäurechlorid, Carbaminylallophansäurechlorid $C_3H_4O_3N_3Cl = H_2N\cdot CO\cdot NH\cdot CO\cdot NH\cdot COCl(?)$. *B.* Aus Carbamidsäurechlorid beim Erwärmen für sich auf dem Wasserbade oder beim Kochen mit Benzol (Chininfabr. ZIMMER & Co., D.R.P. 238961;

C. 1911 II, 1285; *Frdl.* 10, 109). — Weißes Pulver. Unlöslich in organischen Lösungsmitteln. Gibt mit Wasser unter Entwicklung von CO_2 Biuret.

Kohlensäure-diureid, Carbonyldiharnstoff $C_3H_6O_3N_4 = CO(NH\cdot CO\cdot NH_2)_2$ *(S. 72)*. *B.* Bei der Oxydation von Harnsäure mit H_2O_2 in Gegenwart von $FeCl_3$ (OHTA, *Bio. Z.* 54, 442). Zur Bildung aus Harnsäure durch Oxydation mit H_2O_2 in alkal. Lösung vgl. WALTERS, WISE, *Am. Soc.* 39, 2476; VENABLE, *Am. Soc.* 40, 1100. — F: 235° (Zers.) (O.). — Einw. von Wasserstoffperoxyd: V., *Am. Soc.* 40, 1110. — Verhalten im Organismus: HENIUS, C. 1912 I, 1483. — Ammoniumsalz und Silbersalz von DAINS (*Am. Soc.* 21, 192) existieren nicht (DAINS, GREIDER, KIDWELL, *Am. Soc.* 41, 1006).

Harnstoff-N.N-dicarbonsäuredimethylester, N.N-Dicarbomethoxy-harnstoff $C_5H_8O_5N_2 = H_2N\cdot CO\cdot N(CO_2\cdot CH_3)_2$. *B.* Aus Cyanamid-dicarbonsäuredimethylester beim Schütteln mit Salzsäure (D: 1,19) (DIELS, GOLLMANN, *B.* 44, 3164). — Nadeln (aus Methanol). F: 137—138° (Zers.). Ziemlich schwer löslich in den gebräuchlichen Lösungsmitteln. — Zersetzt sich beim Kochen mit Wasser unter Gasentwicklung.

Harnstoff-N.N-dicarbonsäurediäthylester, N.N-Dicarbäthoxy-harnstoff $C_7H_{12}O_5N_2 = H_2N\cdot CO\cdot N(CO_2\cdot C_2H_5)_2$. *B.* Aus Cyanamid-dicarbonsäurediäthylester beim Schütteln mit Salzsäure (D: 1,19) (DIELS, GOLLMANN, *B.* 44, 3163). — Prismen von schwach süßem Geschmack (aus Methanol). F: 86—87°. Ziemlich löslich in Alkohol und Wasser. — Zersetzt sich beim Erhitzen mit Wasser. Wird durch verd. Salzsäure bezw. Schwefelsäure nicht verändert.

Harnstoffderivate von anorganischen Säuren.

Chlorharnstoff $CH_3ON_2Cl = H_2N\cdot CO\cdot NHCl$. *B.* Man leitet unter Eiskühlung Chlor in ein Gemisch von 60 g Harnstoff und 13 g Wasser, bis die Gewichtszunahme ca. 32 g beträgt, kühlt die Lösung in CH_3Cl, saugt die Krystallmasse ab und wäscht sie mit einer Chlorharnstofflösung aus (BÉHAL, DETOEUF, *C. r.* 153, 682). — F: 71° (Zers.). Löslich in ca. 5 Teilen kaltem Wasser. — Die verdünnte wäßrige Lösung zersetzt sich allmählich unter Entwicklung von Stickstoff und Bildung von Biuret. Oxydiert in wäßr. Lösung HI zu Jod, SO_2 zu Schwefelsäure. Gibt in wäßr. Lösung mit Aceton Chloraceton, mit Butanon 1-Chlor-butanon-(2) und 3-Chlor-butanon-(2), mit Acetophenon ω-Chlor-acetophenon (B., D., *C. r.* 153, 1229).

Dichlorbiuret $C_2H_3O_2N_3Cl_2 = ClNH\cdot CO\cdot NH\cdot CO\cdot NHCl(?)$. *B.* Durch Chlorierung von Biuret in Wasser (DATTA, GUPTA, *Am. Soc.* 37, 576). — Krystalle (aus Alkohol). F: 160° (Zers.). Schwer löslich in Äther, unlöslich in Wasser und Benzol. — Wird durch konz. Kalilauge zersetzt. Scheidet aus Kaliumjodid-Lösung Jod aus.

N.N'-Dichlor-harnstoff $CH_2ON_2Cl_2 = CO(NHCl)_2$ *(S. 73)*. Zur Bildung vgl. DATTA, *Soc.* 101, 167. — Über die Zersetzung in wäßr. Lösung vgl. DOWELL, *Am. Soc.* 41, 124. Liefert mit Allylamin oder Benzylamin in Wasser N-Amino-urazol (Syst. No. 3888); mit Benzylamin entsteht daneben eine Verbindung $C_{22}H_{22}O_2N_4$ (Syst. No. 1693) (DATTA, GUPTA, *Am. Soc.* 35, 1185; vgl. D., *Soc.* 101, 169).

Dichlor-acetyl-biuret $C_4H_5O_3N_3Cl_2 = CH_3\cdot CO\cdot NH\cdot CO\cdot NH\cdot CO\cdot NCl_2(?)$. *B.* Durch Chlorieren von Acetylbiuret in Wasser (DATTA, GUPTA, *Am. Soc.* 37, 577). — Krystalle (aus Alkohol). F: 170° (Zers.).

Harnstoffphosphinsäureäthylester $C_3H_9O_4N_2P = H_2N\cdot CO\cdot NH\cdot PO(OH)\cdot O\cdot C_2H_5$ [1]). *B.* Aus Harnstoff und Metaphosphorsäureäthylester in siedendem Chloroform (LANGHELD, *B.* 44, 2085). — Sirup. — Zerfällt beim Kochen mit Wasser in Harnstoff und Orthophosphorsäureäthylester.

O-Substituierte Isoharnstoffe.

O-Methyl-isoharnstoff, Isoharnstoff-methyläther $C_2H_6ON_2 = H_2N\cdot C(O\cdot CH_3):NH$ *(S. 73)*. *B.* Man erhitzt Harnstoff und Dimethylsulfat langsam auf 112° und kühlt schnell ab (WERNER, *Soc.* 105, 927). — $2C_2H_6ON_2 + 2HCl + PtCl_4$. Orangerote, würfelförmige Krystalle. — Pikrat $C_8H_9O_8N_5$. F: 184° (Zers.).

O-Methyl-N-[α-brom-isovaleryl]-isoharnstoff $C_7H_{13}O_2N_2Br = H_2N\cdot C(O\cdot CH_3):N\cdot CO\cdot CHBr\cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Aus O-Methyl-isoharnstoff und α-Brom-isovalerylbromid in Äther (BAYER & Co., D.R.P. 277466; C. 1914 II, 674; *Frdl.* 12, 701). — Öl. Kp_5: 149°. In Äther, Alkohol, Benzol und verd. Säuren löslich; in kaltem Wasser sehr wenig löslich. — Gibt mit Salzsäure unter Abspaltung von Methylchlorid [α-Brom-isovaleryl]-harnstoff.

O-Methyl-N-[diäthylbromacetyl]-isoharnstoff $C_8H_{15}O_2N_2Br = H_2N\cdot C(O\cdot CH_3):N\cdot CO\cdot CBr(C_2H_5)_2$. *B.* Aus O-Methyl-isoharnstoff-hydrochlorid, Diäthylbromacetylbromid und Natronlauge unter Kühlung (BAYER & Co., D.R.P. 240353; C. 1911 II, 1622; *Frdl.* 10, 1161). — Krystalle (aus Ligroin). F: 72°. In Wasser schwer löslich, in Alkohol, Äther, Aceton und

[1]) Vgl. dazu nach dem Literatur-Schlußtermin des Ergänzungswerks [1. I. 1920] PLIMMER, BURCH (*Soc.* 1929, 292).

Säuren sehr leicht löslich (B. & Co.). — Gibt beim Erwärmen mit starker Salzsäure Methylchlorid und [Diäthylbromacetyl]-harnstoff; dieser entsteht auch aus dem Hydrochlorid des O-Methyl-N-[diäthylbromacetyl]-isoharnstoffs bei 130° (B. & Co., D.R.P. 243233; *C.* **1912** I, 618; *Frdl.* **10**, 1161).

O-Äthyl-isoharnstoff $C_3H_8ON_2 = H_2N\cdot C(O\cdot C_2H_5){:}NH$ *(S. 74)*. *B.* Das Hydrochlorid entsteht beim Schütteln der Verbindung $CH_3\cdot S\cdot C(O\cdot C_2H_5){:}NH$ (S. 71) mit NH_4Cl in Alkohol (KNORR, *B.* **50**, 236). — Das Hydrochlorid reagiert mit alkoh. Ammoniak unter Bildung von Guanidinhydrochlorid (K., *B.* **50**, 233).

O-Äthyl-N-[α-brom-isovaleryl]-isoharnstoff $C_8H_{15}O_2N_2Br = H_2N\cdot C(O\cdot C_2H_5){:}N\cdot CO\cdot CHBr\cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Aus O-Äthyl-isoharnstoff-hydrochlorid in Wasser und α-Brom-isovalerylbromid in Benzol bei Einw. von Natronlauge (BAYER & Co., D.R.P. 277466; *C.* **1914** II, 674; *Frdl.* **12**, 701). — Dickflüssiges Öl. In organischen Lösungsmitteln und Säuren leicht löslich. — Beim Erwärmen mit verd. Salzsäure entstehen Äthylchlorid und [α-Brom-isovaleryl]-harnstoff.

Imino-amino-methansulfinsäure $CH_4O_2N_2S = HN{:}C(NH_2)\cdot SO_2H$ [1]. *B.* Aus Thioharnstoff und $6^0/_0$igem H_2O_2 unter Eiskühlung (BARNETT, *Soc.* **97**, 63). — Nadeln (aus Alkohol). F: 144° (Zers.). Leicht löslich in Wasser mit schwach saurer Reaktion; unlöslich in organischen Lösungsmitteln. — Entwickelt bereits bei 100° SO_2. Wird durch siedendes Wasser rasch zersetzt. Entfärbt in saurer Lösung 0,4 Mol $KMnO_4$; gibt mit überschüssigem $KMnO_4$ Cyanwasserstoff.

Amidnitril bezw. Diimid der Kohlensäure.

Cyanamid bezw. **Carbodiimid** $CH_2N_2 = H_2N\cdot CN$ bezw. $HN{:}C{:}NH$ *(S. 74)*. Zur Konstitution vgl. WERNER, *Soc.* **107**, 715; COLSON, *Soc.* **111**, 554.

Bildung und Eigenschaften.

Gleichgewichte bei der Bildung von Calciumcyanamid aus Calciumcarbid und Stickstoff bei 1200—1300°: LE BLANC, ESCHMANN, *Z. El. Ch.* **17**, 20. Ausbeuten an Bariumcyanamid beim Erhitzen von $BaCO_3$ und Kohle im Stickstoffstrom, beim Erhitzen von Bariumcyanid im Stickstoffstrom oder im Vakuum sowie beim Erhitzen von Bariumferrocyanid: EWAN, NAPIER, *C.* **1913** II, 933. Einfluß von CaF_2 und BaF_2 auf die Cyanamid-Ausbeute aus $BaCO_3$, Kohle und Stickstoff: CARO, *Z. ang. Ch.* **23**, 2415. Kaliumcyanamid entsteht beim Erhitzen von Guanidin und Kaliumäthylat (KRALL, *Soc.* **107**, 1397), Calciumcyanamid beim Glühen von Guanidincarbonat mit Ätzkalk (EMICH, *M.* **10**, 326). Das Silbersalz des Cyanamids entsteht aus dem Silbersalz des Dicyandiamids beim Kochen mit Wasser (CARO, *Z. ang. Ch.* **23**, 2407). Dinatriumcyanamid entsteht aus Dicyandiamid beim Schmelzen mit Natriumamid bei 350—600° (ASHCROFT, D. R. P. 252156; *C.* **1912** II, 1587), mit Natrium oder Blei-Natrium-Legierung (Chem. Fabr. v. HEYDEN, D. R. P. 265892; *C.* **1913** II, 1630; *Frdl.* **11**, 124) oder mit NaOH bei ca. 500° (Ch. F. v. H., D. R. P. 267595; *C.* **1914** I, 87; *Frdl.* **11**, 125). Cyanamid entsteht aus Thioharnstoff durch Einw. von Dibenzoylperoxyd (VANINO, SCHINNER, *B.* **47**, 702) oder durch Einw. von $KMnO_4$ in alkal. Lösung (WERNER, *Soc.* **115**, 1173).

Ausführungsformen der Herstellung von Kalkstickstoff aus Calciumcarbid und Stickstoff: Cyanid-Gesellschaft, D. R. P. 227854, 228925, 241852; *C.* **1910** II, 1577; **1911** I, 49; **1912** I, 173; SCHICK, A.-G. für Stickstoffdünger, D. R. P. 242989; *C.* **1912** I, 535; KRAUSS, STAEHELIN, A.-G. f. Stickstoffdünger, D. R. P. 282213, 285699; *C.* **1915** I, 515; II, 292; Stickstoffwerke G. m. b. H., D. R. P. 258342; *C.* **1913** I, 1479; TOFANI, D. R. P. 246077; *C.* **1912** I, 1646; SCIALOJA, D. R. P. 254015; *C.* **1913** I, 80; LIDHOLM, DETTIFOSS POWER Co., D. R. P. 274472; *C.* **1914** II, 95; Elektrizitätswerk Lonza, D. R. P. 312934; *C.* **1919** IV, 318; THRANE, D. R. P. 312088; *C.* **1919** IV, 147. Über die Industrie des Kalkstickstoffs vgl. C. KRAUSS, R. POHLAND, F. ULLMANN in F. ULLMANNS Enzyklopädie der technischen Chemie, 2. Aufl. Bd. III [Berlin-Wien 1929], S. 1; ARNDT im Ergänzungswerk zu MUSPRATTS Enzyklopädischem Handbuch der technischen Chemie, Bd. II, 1. Halbband [Braunschweig 1926], S. 540; B. WAESER, Die Luftstickstoffindustrie [Leipzig 1922], S. 258. Patente über die Darstellung von Cyanamidsalzen und von Kalkstickstoff sind zusammengestellt bei A. BRÄUER, J. D'ANS, Fortschritte der anorganisch-chem. Industrie, Bd. I [Berlin 1922], S. 2084ff., 2098ff.

Darstellung des freien Cyanamids aus den Salzen. Man zerlegt Natriumcyanamid mit Salzsäure (D: 1,19) (CARO, *Z. ang. Ch.* **23**, 2413) oder mit $98^0/_0$iger Ameisensäure (E. SCHMIDT, THUMANN, *Ar.* **250**, 351) bezw. Kalkstickstoff mit H_2SO_4 (BAUM, *Bio. Z.* **26**, 330), CO_2 (OSTERBERG, KENDALL, *J. biol. Chem.* **32**, 297; KRAUSS, KAPPEN, A.-G. f. Stickstoffdünger,

---

[1]) Hiermit identisch ist die von VANINO, SCHINNER (*B.* **47**, 703) aus Thioharnstoff und $30^0/_0$ig. H_2O_2 gewonnene Verbindung $CH_4N_2S + H_2O_2$ (RICHTER, Priv.-Mitt.); vgl. darüber auch die Nachträge am Schluß des Bandes.

D. R. P. 267514; *C.* **1914** I, 87; *Frdl.* **11**, 123), 50%iger Essigsäure (WERNER, *Soc.* **109**, 1325) oder Oxalsäure (REIS, *Bio. Z.* **25**, 466); das Reaktionsprodukt wird mit Äther erschöpft. Abscheidung des Cyanamids aus Kalkstickstoff in Form der Bleiverbindung: BAYER & Co., D. R. P. 252272; *C.* **1912** II, 1587; *Frdl.* **11**, 122. Gewinnung aus der konzentrierten wäßrigen Lösung durch Zusatz von Äther und Ausfrieren des Wassers: BERINGER, D. R. P. 234630; *C.* **1911** I, 1725.

Physikalische Eigenschaften. F: 40° (REIS, *Bio. Z.* **25**, 467), 41—42° (CARO, *Z. ang. Ch.* **23**, 2413), 43° (OSTERBERG, KENDALL, *J. biol. Chem.* **32**, 297), 43—44° (COLSON, *Soc.* **111**, 555), 45° (MAZÉ, VILA, LEMOIGNE, *C. r.* **169**, 804). E: 42,8—42,9° (PRATOLONGO, *R. A. L.* [5] **22** II, 718). Kp_{12}: 132—138° (M., V., L.); Kp_{18}: 143—144° (BAUM, *Bio. Z.* **26**, 331); Kp_{19}: 140°; D_4^{48}: 1,07288 (Co.). Schmelzwärme: 49,8 cal/g (PR., *R. A. L.* [5] **22** II, 716). n_α^{48}: 1,43937; n_D^{48}: 1,44180; n_γ^{48}: 1,44788 (Co.). Kryoskopisches Verhalten von Wasser, Alkohol, Harnstoff, Dicyandiamid und Formamid in Cyanamid: PR., *R. A. L.* [5] **22** II, 717. Thermische Analyse der binären Systeme mit Wasser (Eutektikum bei 37,8% Cyanamid, E: —16,6°), Harnstoff (Eutektikum bei 63,9% Cyanamid, E: 17,4°) und Dicyandiamid: PR., *R. A. L.* [5] **23** I, 46. Dissoziationskonstante: GRUBE, KRÜGER, *Ph. Ch.* **86**, 85.

Chemisches und biochemisches Verhalten.

Cyanamid ist bei Aufbewahrung im Eisschrank monatelang (ARNDT, ROSENAU, *B.* **50**, 1261), beim Schmelzpunkt ca. 2 Stdn. lang haltbar (COLSON, *Soc.* **111**, 555). Reine, wäßrige 0,5 n-Cyanamid-Lösung bleibt bei 50° unverändert (GRUBE, KRÜGER, *Ph. Ch.* **86**, 68; vgl. REIS, *Bio. Z.* **25**, 471; WERNER, *Soc.* **107**, 717 Anm.) und ist selbst bei 100° noch ziemlich beständig (MORRELL, BURGEN, *Soc.* **105**, 576). Über die Polymerisation zu Dicyandiamid s. daselbst (S. 42). Cyanamid geht in wäßrig-ammoniakalischer Lösung durch Mangandioxydhydrat in Dicyandiamid und Harnstoff über (IMMENDORFF, KAPPEN, D. R. P. 267206; *C.* **1913** II, 2014; *Frdl.* **11**, 135). Über die Oxydation von Natriumcyanamid mit Bromwasser oder H_2O_2 vgl. LIDOW, Ж. **43**, 652; *C.* **1911** II, 274. Nach WERNER (*Soc.* **107**, 722) entsteht aus Cyanamid und Wasser kein Harnstoff. E. SCHMIDT (*Ar.* **255**, 351) erhielt beim Aufbewahren einer Lösung von Cyanamid in feuchtem Äther oder beim wiederholten Eindampfen einer wäßr. Cyanamidlösung sehr geringe Mengen Harnstoff und Dicyandiamid. Weiteres über die Umwandlung von Cyanamid in Harnstoff s. dort (S. 20). Geschwindigkeit der Bildung von NH_3 aus Kalkstickstoff beim Erhitzen mit Wasser und mit wäßr. Lösungen von NaOH, KOH, Na_2CO_3 und K_2CO_3: GRAHMANN, *Z. El. Ch.* **24**, 386. Technisch wird Ammoniak aus Kalkstickstoff durch Erhitzen mit Wasser im Autoklaven auf ca. 180° gewonnen (Österr. Verein f. chem. u. metallurg. Produktion, D. R. P. 251934; *C.* **1912** II, 1502); vgl. darüber ferner LANDIS, *J. ind. eng. Chem.* **8** [1916], 156; Bayer. Stickstoffwerke, D. R. P. 236705; *C.* **1911** II, 315; COLLETT, ECKARDT, D. R. P. 244452; *C.* **1912** I, 958; KOPPERS, D. R. P. 268185; *C.* **1914** I, 307; LIDHOLM, D. R. P. 277525; *C.* **1914** II, 739; MANUELLI, *C.* **1917** II, 368; WIEDEMANN, D. R. P. 311959; *C.* **1919** II, 837; vgl. a. HENE, VAN HAAREN, D. R. P. 302535; *C.* **1919** IV, 906. Die Überfuhrung von Cyanamid in Thioharnstoff durch Einw. von H_2S verläuft fast quantitativ in wäßr. Lösung bei ca. 80°, zweckmäßig in Gegenwart von Arsensulfid, Antimonsulfid oder Zinnsulfid und unter Zusatz von wenig Salzsäure oder Ammoniak (KAPPEN, D. R. P. 260061; *C.* **1913** I, 2010; *Frdl.* **11**, 136). Thioharnstoff entsteht auch bei Einw. von NH_4HS auf Bleicyanamid (v. GIRSEWALD, KUDELKA, D. R. P. 266404; *C.* **1913** II, 1716; *Frdl.* **11**, 138). Cyanamid bildet bei der Einw. von wäßr. Ammoniak Guanidin neben viel Dicyandiamid (E. SCHMIDT, *Ar.* **254**, 628). Bariumcyanamid liefert beim Erhitzen mit NH_4NO_3 Bariumnitrid Ba_3N_2 (VOURNASOS, *Bl.* [4] **21**, 287). Beim Kochen von Cyanamid mit Hydrazinhydrochlorid in Alkohol bildet sich Aminoguanidinhydrochlorid (PELLIZZARI, CUNEO, *G.* **24** I, 453; vgl. HOFMANN, EHRHART, *B.* **44**, 2713). Salpetrige Säure wirkt auf Cyanamid in essigsaurer Lösung nicht ein; in schwefelsaurer Lösung werden N_2, CO_2 und NO entwickelt (WERNER, *Soc.* **107**, 726). Einw. von CO_2 auf Kalkstickstoff bei hoher Temperatur: CARO, *Z. ang. Ch.* **23**, 2412. Kalkstickstoff gibt beim Schmelzen mit Kohle und Na_2CO_3 oder NaCl Natriumcyanid (SULZER, *Z. ang. Ch.* **25**, 1269; vgl. a. KRÜGER, D. R. P. 246064; *C.* **1912** I, 1598).

Natriumcyanamid gibt in absol. Alkohol mit Methyljodid Dimethylcyanamid (TRAUBE, ENGELHARDT, *B.* **44**, 3149) und reagiert entsprechend mit Äthyljodid und mit Isoamylbromid; gibt mit Benzylchlorid in absol. Alkohol Dibenzylcyanamid, in sehr verd. Alkohol asymm. Dibenzylharnstoff (T., E.). Cyanamid gibt mit Dimethylsulfat und Natronlauge Trimethylisomelamin $\begin{array}{c}HN:C\cdot N(CH_3)\cdot C:NH\\ | \qquad\qquad | \\ CH_3\cdot N\cdot C(:NH)\cdot N\cdot CH_3\end{array}$ (Syst. No. 3889) und Dimethylcyanamid (DIELS, GOLLMANN, *B.* **44**, 3164). Kalkstickstoff liefert bei Einw. von Dimethylsulfat in siedendem Wasser und Behandlung des Reaktionsproduktes mit heißer Natronlauge Dimethylamin (T., E.). Einw. von Pentamethylenbromid, Pentamethylenjodid, Tetramethylenjodid und o-Xylylenbromid: v. BRAUN, *B.* **46**, 1790. Cyanamid gibt mit Thio-p-kresol in

ätherischer oder wäßrig-alkalischer Lösung S-p-Tolyl-isothioharnstoff (ARNDT, *A.* **384**, 324). Cyanamid gibt mit Benzoylchlorid (vgl. a. *Hptw. Bd. IX, S. 190*) und NaOH Benzoylcyanamid, mit o-Nitro-benzoylchlorid und Pyridin N.N-Bis-[o-nitro-benzoyl]-harnstoff (DIELS, WAGNER, *B.* **45**, 876, 879). Zur Umsetzung mit Chlorameisensäureestern (BÄSSLER, *J. pr.* [2] **16**, 126, 168) vgl. noch DIELS, GOLLMANN, *B.* **44**, 3161; MERCK, D. R. P. 247453; *C.* **1912** II, 162; *Frdl.* **11**, 117. Cyanamid liefert mit Acetessigester in Gegenwart von Natriumäthylat das Mononatriumsalz des β-Cyanamino-crotonsäureäthylesters (BRIGL, *B.* **45**, 1557). Beim Erhitzen von Cyanamid mit der äquimolekularen Menge Anilinhydrochlorid in absol. Alkohol erhält man das Hydrochlorid des Phenylguanidins (MC KEE, *Am.* **26**, 221; KÄMPF, *B.* **37**, 1682). Cyanamid gibt bei Einw. von diazotiertem Anilin in alkal. Lösung Phenylcyantriazen $C_6H_5\cdot N:N\cdot NH\cdot CN$ (Syst. No. 2228) (v. WALTHER, GRIESHAMMER, *J. pr.* [2] **92**, 254).

S. 78, Z. 8 v. o. statt „Syst. No. 1628" lies „Hptw. Bd. XII, S. 368".

Biochemisches Verhalten. Cyanamid bezw. Calciumcyanamid wird nach KAPPEN (*C.* **1910** I, 1626) und MAZÉ, VILA, LEMOIGNE (*C. r.* **169**, 921) durch Schimmelpilze und Bakterien in Harnstoff verwandelt, der dann seinerseits unter Entwicklung von Ammoniak abgebaut wird. Dagegen findet der Übergang von Cyanamid in Harnstoff im Boden nach ULPIANI (*G.* **40** I, 613), LÖHNIS (*Z. Gärungsphysiol.* **5** [1914], 17), DE WILKOSZEWSKI (*C.* **1918** I, 133) ohne Mitwirkung von Bakterien statt. Giftigkeit von Cyanamid und Kalkstickstoff für Tiere: STUTZER, SÖLL, *Bio. Z.* **25**, 217; LO MONACO, FRATTALI, *C.* **1919** I, 564. Gewerbehygienisches über Kalkstickstoff: KOELSCH, *C.* **1916** I, 517; LO M., F.; VAN HUSEN, *C.* **1919** III, 581; SCHLIER, *C.* **1919** IV, 596. Wirkung von Cyanamid auf das Wachstum von Pflanzen: REIS, *Bio. Z.* **25**, 477; MAZÉ, VILA, LEMOIGNE, *C. r.* **169**, 804. Giftigkeit von Kalkstickstoff für Pilze: KOSSOWICZ, *C.* **1912** II, 1307; **1913** I, 2059. Giftigkeit von Cyanamid für Pilze, Hefen und Bakterien: REIS, *Bio. Z.* **25**, 477.

Analytisches; Metallsalze.

Bestimmung von Cyanamid (auch in Gegenwart von Dicyandiamid): Man fällt mit einer ammoniakalischen Silberacetatlösung das Cyanamid als Silbersalz, filtriert auf einem N-freien Filter, wäscht kurze Zeit mit Wasser und ermittelt die Menge des Cyanamids aus dem nach KJELDAHL bestimmten Stickstoffgehalt des Niederschlages (CARO, *Z. ang. Ch.* **23**, 2408; vgl. STUTZER, SÖLL, *Z. ang. Ch.* **23**, 1874). Vergleich der Bestimmungs-Methoden von PEROTTI (*G.* **35** II, 228) und KAPPEN (*L. V. St.* **70**, 454) mit der von CARO: GRUBE, KRÜGER, *Z. ang. Ch.* **27**, 326; MORRELL, BURGEN, *Soc.* **105**, 579. Bestimmung von Cyanamid neben Dicyandiamid und Harnstoff: HENE, VAN HAAREN, *Z. ang. Ch.* **31**, 129. Analyse von Kalkstickstoff: CARO; STUTZER, SÖLL; ST., *Ch. Z.* **35**, 694; *Z. ang. Ch.* **29**, 417; BRIOUX, *C.* **1910** II, 1564; MONNIER, *Ch. Z.* **35**, 601; KAPPEN, *Ch. Z.* **35**, 950; *Z. ang. Ch.* **31**, 31; DINSLAGE, *Ch. Z.* **35**, 1045; VUAFLART, *C.* **1911** II, 639; KIRCHHOFF, *Ch. Z.* **36**, 1059; HAGER, KERN, *Z. ang. Ch.* **29**, 309; **30**, 53; LIECHTI, TRUNINGER, *Ch. Z.* **40**, 365; TURKUS, *C.* **1918** I, 1065; VAN ZYL, *Z. ang. Ch.* **31**, 204; v. DAFERT, MIKLAUZ, *C.* **1919** IV, 109. Bestimmung von Cyaniden neben Cyanamid und Dicyandiamid: CARO.

Silbercyanamid Ag_2CN_2. Die Angabe von DRECHSEL (*J. pr.* [2] **11**, 308), daß sich das Salz in warmem Ammoniak teilweise löst und beim Erkalten auskrystallisiert, trifft nicht zu (CARO, *Z. ang. Ch.* **23**, 2405). Zur Löslichkeit in wäßr. Ammoniak vgl. CARO; GRUBE, KRÜGER, *Z. ang. Ch.* **27**, 327. Zur Lösung in wäßr. KCN- oder NaCN-Lösungen sind 4 Mol Alkalicyanid nötig (C.). — Calciumcyanamid $CaCN_2$, Kalkstickstoff. Technische Darstellung s. S. 36. Calciumcyanamid ist in 95%igem Alkohol von Zimmertemperatur praktisch unlöslich (STUTZER, *Z. ang. Ch.* **29**, 417; HAGER, KERN, *Z. ang. Ch.* **30**, 53). Über den Calciumcarbid-Gehalt von Kalkstickstoff vgl. MALY, *C.* **1917** I, 978. Kalkstickstoff enthält ca. 60% $CaCN_2$, außerdem rund 10% Kohlenstoff, 18—28% Kalk und gegebenenfalls 5% Calciumchlorid (vgl. F. ULLMANN, Enzyklopädie d. techn. Chemie, 2. Aufl., Bd. III, S. 17). Hygroskopizität von Kalkstickstoff: v. FEILITZEN, LUGNER, *Ch. Z.* **35**, 985. Veränderung von Kalkstickstoff beim Lagern: VAN ZYL, *Z. ang. Ch.* **31**, 203; Zersetzung von feuchtem Kalkstickstoff: MILO, *C.* **1911** II, 1655; HAGER, KERN, *Z. ang. Ch.* **29**, 221. Der alkalische reagierende wäßrige Auszug aus Kalkstickstoff zersetzt sich beim Aufbewahren, ohne daß Dicyandiamid gebildet wird; beim Kochen erfolgt teils Bildung von Dicyandiamid, teils anderweitige Zersetzung des Cyanamids (REIS, *Bio. Z.* **25**, 468). Verwendung als Düngemittel: TACKE, BRÜNE, *L. V. St.* **83**, 1; HASELHOFF, *L. V. St.* **84**, 1; Cyanid-Ges., D. R. P. 225179; *C.* **1910** II, 1104; STUTZER, D. R. P. 226340, 242522, 252164; *C.* **1910** II, 1258; **1912** I, 301; II, 1590; CARLSON, D. R. P. 235754; *C.* **1911** II, 173; Ostdeutsche Kalkstickstoffwerke, D. R. P. 241995; *C.* **1912** I, 301; SCHRÖDER, D. R. P. 243226; *C.* **1912** I, 621; MILO, *C.* **1912** II, 1393; MÜLLER, D. R. P. 262473; *C.* **1913** II, 554; LUMIA, *R. A. L.* [5] **23** II, 659; HÖVERMANN, KOCH, *C.* **1917** I, 1030; STEIMMIG, D. R. P. 303079; *C.* **1918** I, 500; NEUSS, STIEGLER, D. R. P. 298200; *C.*

1919 II, 56; POPP, C. 1919 II, 915; WAAGE, D. R. P. 313414; C. 1919 IV, 605. Verwendung zur Herstellung von Ammoniak und Harnstoff s. S. 37. Verwendung zum Härten von Stahl: RICHARDS, C. 1919 IV, 277; zum Desoxydieren von Stahl: ZUCKSCHWERDT, D. R. P. 300764; C. 1919 IV, 610. Analytisches s. S. 38. — $(HO\cdot Ca)_2N\cdot CN + 6H_2O$. Vgl. hierüber auch MILO, C. 1911 II, 1655.

d-Glucose-cyanamid $C_7H_{12}O_5N_2 = HO\cdot CH_2\cdot[CH(OH)]_4\cdot CH{:}N\cdot CN(?)$. Vgl. hierüber E. FISCHER, B. 47, 1384.

[Diäthylbromacetyl]-cyanamid $C_7H_{11}ON_2Br = (C_2H_5)_2CBr\cdot CO\cdot NH\cdot CN$. B. Aus Diäthylbromacetylchlorid und Cyanamid (BAYER & Co., D.R.P. 225710; C. 1910 II, 1008; Frdl. 10, 1160). — Nadeln. — Gibt mit 98%/₀iger Schwefelsäure [Diäthylbromacetyl]-harnstoff.

Cyanamid-carbonsäure, Cyancarbamidsäure $C_2H_2O_2N_2 = HO_2C\cdot NH\cdot CN$ *(S. 81)*. Zur Darstellung des Calciumsalzes vgl. KRAUSS, KAPPEN, A.-G. f. Stickstoffdünger, D.R.P. 267514; C. 1914 I, 87; Frdl. 11, 123.

Cyanamid-carbonsäureäthylester, Cyanurethan $C_4H_6O_2N_2 = C_2H_5\cdot O_2C\cdot NH\cdot CN$ *(S. 81)*. B. Aus Cyanamid und Chlorameisensäureester in schwach alkal. Lösung (MERCK, D.R.P. 247453; C. 1912 II, 162; Frdl. 11, 117). Das Ammoniumsalz entsteht aus Cyanamiddicarbonsäurediäthylester durch Einw. von Ammoniak (D: 0,91) (DIELS, GOLLMANN, B. 44, 3163). — Geht beim schwachen Erwärmen mit 50%iger Schwefelsäure in Allophansäureäthylester über (MERCK, D.R.P. 248164; C. 1912 II, 210; Frdl. 11, 892; vgl. BAESSLER, J. pr. [2] 16, 159). — $NH_4C_4H_5O_2N_2$. Krystalle. F: 107—108°; leicht löslich in Wasser, Alkohol, Aceton, unlöslich in Äther (D., G.).

Cyanamid-dicarbonsäuredimethylester $C_5H_6O_4N_2 = (CH_3\cdot O_2C)_2N\cdot CN$. B. Aus 1 Mol Cyanamid und je 2 Mol Chlorameisensäuremethylester und Natronlauge (DIELS, GOLLMANN, B. 44, 3161). — Krystalle (aus Alkohol). F: 96—97°. Sehr leicht löslich in Chloroform, leicht in warmem Alkohol, löslich in Benzol und Eisessig, schwer löslich in Äther, fast unlöslich in Wasser. — Wird beim Erhitzen mit Wasser zersetzt. Gibt beim Erhitzen mit P_2O_5 im Vakuum Carbomethoxyisocyanat (S. 17).

Cyanamid-dicarbonsäurediäthylester $C_7H_{10}O_4N_2 = (C_2H_5\cdot O_2C)_2N\cdot CN$ *(S. 82)*. B. Analog dem Methylester (DIELS, GOLLMANN, B. 44, 3160). — Prismen von brennendem Geschmack (aus Methanol). F: 33°. Leicht löslich in Alkohol, Äther, Chloroform, Benzol, weniger in CS_2, fast unlöslich in Wasser. — Liefert mit warmer verd. Salzsäure Allophansäureäthylester, mit kalter konz. Salzsäure N.N-Dicarbäthoxy-harnstoff (S. 35), mit Ammoniak (D: 0,91) das Ammoniumsalz des Cyanamidcarbonsäureäthylesters, bei der Destillation mit P_2O_5 im Vakuum Carbäthoxyisocyanat (S. 17).

Diamid-imid der Kohlensäure.

Guanidin $CH_5N_3 = H_2N\cdot C({:}NH)\cdot NH_2$ *(S. 82)*. Zur Konstitution vgl. KRALL, Soc. 107, 1396.

Vorkommen. Im Steinpilz (Boletus edulis) (WINTERSTEIN, REUTER, KOROLEW, L. V. St. 79/80, 551; REUTER, H. 78, 243). In den Maiskeimen (WI., WÜNSCHE, H. 95, 331). Im Harn parathyreoidektomierter Hunde (KOCH, J. biol. Chem. 15, 55).

Bildung und Darstellung.

Aus Tetrachlorkohlenstoff und NH_3 in Gegenwart von etwas Jod und Kupfer unter hohem Druck bei 140° (STÄHLER, B. 47, 909). Aus Tetranitromethan bei der Einw. von vernickeltem Zink und Salzsäure (RAKSHIT, Am. Soc. 36, 1221). Neben viel Dicyandiamid bei der Einw. von wäßr. Ammoniak auf Cyanamid (E. SCHMIDT, Ar. 254, 630). Aus Dicyandiamidinperchlorat und Wasser bei Gegenwart von $BaCl_2$ und NH_3 bei 160°, aus Dicyandiamidinnitrat und Wasser bei 165° (Stockholms Superfosfat Fabr., D.R.P. 242216; C. 1912 I, 298; Frdl. 10, 104) oder aus Dicyandiamidinsulfat und 70%iger Schwefelsäure bei Wasserbadtemperatur (BAYER & Co., D.R.P. 267380; C. 1913 II, 2015; Frdl. 11, 139). Guanidin entsteht neben anderen Produkten durch Einw. von konz. Ammoniak auf Dicyandiamid bei 120° (STOLLÉ, KRAUCH, B. 46, 2337). Guanidinsalze entstehen aus Dicyandiamid: bei Einw. von starker Schwefelsäure (LIDHOLM, B. 46, 156; LEVENE, SENIOR, J. biol. Chem. 25, 623; BAYER & Co.), von Eisessig und wenig Wasser bei Siedetemperatur (BAYER & Co.), von Ammoniumrhodanid bei 125° (Stickstoffwerke, D.R.P. 222552; C. 1910 II, 120; Frdl. 10, 105) oder Ammoniumnitrat bei 160° (Organic Syntheses 7 [New York 1927], S. 46). Guanidinrhodanid entsteht aus Melamin und Ammoniumrhodanid bei 250—350° (Stickstoffwerke, D.R.P. 222552). Verlauf der Bildung von Guanidinrhodanid durch Erhitzen von Ammoniumrhodanid und Thioharnstoff unter verschiedenen Bedingungen: KRALL, Soc. 103, 1378. Zur

Darstellung aus Ammoniumrhodanid vgl. SHARPE, *J. biol. Chem.* **28**, 399; KR., *Soc.* **103**, 1384 Anm. 1. Guanidin tritt bei der Entschwefelung von Thioharnstoff durch HgO, $AgNO_3$ oder Bleiacetat in wäßrig-ammoniakalischer Lösung auf (E. SCH., *Ar.* **254**, 627; **256**, 348). Beim Kochen einer Lösung von Thioharnstoff in möglichst wenig Pyridin entsteht Guanidinrhodanid (RAFFO, BALDUZZI, *G.* **47** I, 69).

Chemisches und biochemisches Verhalten.

Salzbildung mit sauren Farbstoffen: SUIDA, *H.* **68**, 383. — Guanidin geht bei ca. 160° unter Entwicklung von NH_3 in Melamin über (KRALL, *Soc.* **107**, 1399). Beim Kochen einer wäßr. Lösung entstehen CO_2, NH_3 und geringe Mengen Melamin (KR.). Reaktion mit HNO_2: VAN SLYKE, *B.* **43**, 3173; KR., *Soc.* **107**, 1400; HALE, VIBRANS, *Am. Soc.* **40**, 1059. Guanidinsalze liefern mit Hydrazinhydrat in siedendem Alkohol die entsprechenden Salze des N.N'.N''-Triamino-guanidins $H_2N\cdot N:C(NH\cdot NH_2)_2$ (S. 57) (PELLIZZARI, GAITER, *G.* **44** II, 79; vgl. a. HOFMANN, EHRHART, *B.* **45**, 2733). Guanidin gibt beim Erhitzen mit Kaliumäthylat Monokalium-cyanamid (KRALL). Guanidincarbonat liefert mit der Natriumverbindung des Nitromalondialdehyds bei Gegenwart von Piperidin 5-Nitro-2-imino-dihydropyrimidin (Syst. No. 3565) (HALE, BRILL, *Am. Soc.* **34**, 91). Guanidin gibt in Alkohol mit Ameisensäureäthylester Formylguanidin (S. 42); analog verläuft die Reaktion mit Essigsäureäthylester, Chloressigsäureäthylester, Trichloressigsäureäthylester, Benzoesäureäthylester und m-Nitro-benzoesäuremethylester (TRAUBE, *B.* **43**, 3586). Zur Kondensation mit Cyanessigester nach TRAUBE (D.R.P. 134984; *C.* **1902** II, 1165; *Frdl.* **6**, 1191) vgl. noch T., DUDLEY, *B.* **46**, 3843. Guanidin gibt in Alkohol mit Glykolsäureäthylester 4-Oxo-2-imino-oxazolidin; reagiert entsprechend mit Milchsäureäthylester, Mandelsäureäthylester und Glycerinsäuremethylester (T., ASCHER, *B.* **46**, 2079). Mit Äthoxyessigsäureäthylester bildet sich Äthoxyacetyl-guanidin (Syst. No. 220), mit α-Äthoxy-propionsäureäthylester [α-Äthoxy-propionyl]-guanidin (Syst. No. 221) (T., A.). Guanidincarbonat kondensiert sich mit Acetondicarbonsäurediäthylester in siedendem Alkohol zu 6-Oxo-2-imino-tetrahydropyrimidin-essigsäure-(4) (Syst. No. 3697) (WORRALL, *Am. Soc.* **40**, 1133). Durch Einw. von Glykokollester auf Guanidin entsteht 4-Oxo-2-imino-tetrahydroimidazol (T., A., *B.* **46**, 2083).

Über physiologische Wirkung von Guanidin vgl. H. FÜHNER in A. HEFFTER, Handbuch der experimentellen Pharmakologie, Bd. I [Berlin 1923], S. 684; ferner WATANABE, *J. biol. Chem.* **33**, 253; **34**, 51, 65, 73; **36**, 531. Wirkung auf das Wachstum von Pflanzen: CAMERON, *J. phys. Chem.* **14**, 420; CIAMICIAN, RAVENNA, *R. A. L.* [5] **26** I, 18; *G.* **49** II, 84, 89, 106; von Schimmelpilzen: KOSSOWICZ, *C.* **1913** I, 1297; *Bio. Z.* **67**, 397.

Salze des Guanidins.

Verbindungen mit einfachen Säuren. $CH_5N_3 + HI + I_2$. Schwarze Prismen (HOFMANN, HOCK, KIRMREUTHER, *A.* **380**, 141). — $CH_5N_3 + HClO_3$. Leicht entzündliche Krystalle. Zersetzt sich bei 148° (DATTA, CHOUDHURY, *Am. Soc.* **38**, 1083). — $CH_5N_3 + HClO_4$. F: 237°; explodiert beim Eintragen in ein auf 367° erwärmtes Reagenzrohr (D., CHATTERJEE, *Soc.* **115**, 1010). — $2CH_5N_3 + H_6TeO_6$. Prismen, schwer löslich in Wasser (ROSENHEIM, JANDER, *C.* **1918** I, 1130). — $CH_5N_3 + HNO_3$. Optisches Verhalten der Krystalle: BOLLAND, *M.* **31**, 408. F: 214° (CARO, *Z. ang. Ch.* **23**, 2415). — $2CH_5N_3 + H_3PO_3 + H_2O$. Nadeln (I. MÜLLER, *Z. anorg. Ch.* **96**, 57; vgl. ROSENHEIM, PINSKER, *B.* **43**, 2008). Löslichkeit in Wasser: R., P. — Guanidinoxalat $CH_5N_3 + C_2H_2O_4 + H_2O$. Prismen (aus Wasser). Zersetzt sich oberhalb 200° (RAFFO, BALDUZZI, *G.* **47** I, 70). — Guanidincarbonat $2CH_5N_3 + CH_2O_3$. Optisches Verhalten der Krystalle: BOLLAND. — Guanidinpikrat $CH_5N_3 + C_6H_3O_7N_3$. F: 333° (LIDHOLM, *B.* **46**, 160); zersetzt sich bei 285—290°, explodiert bei raschem Erhitzen (KRALL, *Soc.* **103**, 1385).

Verbindungen mit Isopolysäuren und Heteropolysäuren. $4CH_5N_3 + H_4[H_2(VO_3)_6] + 9H_2O$. Hellgelbe Nadeln (ROSENHEIM, PIECK, PINSKER, *Z. anorg. Ch.* **96**, 173). — $3CH_5N_3 + H_4[H_2(VO_3)_6] + 2H_2O$. Rötlichgelbe Nadeln (R., PIE., PIN.). — $3CH_5N_3 + H_4[H_2(VO_3)_5OH] + H_2O$. Tiefgelbe Nadeln (R., PIE., PIN.).

$2CH_5N_3 + H_2Mo_3O_{10} + 5H_2O$. Nadeln (R., PIN., *Z. anorg. Ch.* **70**, 84). — $6CH_5N_3 + H_{10}[H_2(Mo_2O_7)_6]$. Fast unlöslicher weißer Niederschlag (R., FELIX, *Z. anorg. Ch.* **79**, 299). — $10CH_5N_3 + 12MoO_3 + 9H_2O$. *B.* Aus $Na_5H_5[H_2(MoO_4)_6]$ und Guanidinhydrochlorid in heißem Wasser (R., PIE., PIN., *Z. anorg. Ch.* **96**, 146). Nadeln. — $4CH_5N_3 + H_9[Cr(MoO_4)_6] + 6H_2O$. Blaßrosa, mikroskopische Prismen, schwer löslich in Wasser (R., SCHWER, *Z. anorg. Ch.* **89**, 230). — $3CH_5N_3 + H_9[Cr(MoO_4)_6] + 7H_2O$. Rosafarbige Tafeln (R., SCH.). — $6CH_5N_3 + H_{10}[Ni(MoO_4)_6] + 7H_2O$. Fast farbloses Pulver; unlöslich in Wasser (BARBIERI, *R. A. L.* [5] **23** II, 361). — $6CH_5N_3 + H_6[Te(MoO_4)_6] + 6H_2O$. Mikroskopische Prismen (aus Wasser), schwer löslich (R., *Z. El. Ch.* **17**, 695). Leitfähigkeit wäßr. Lösungen: R. — $2CH_5N_3 + H_3[PH(Mo_2O_7)_3]$. Gelbes krystallinisches Pulver; fast unlöslich in Wasser (R., WEINBERG, PIN., *Z. anorg. Ch.* **84**, 220). — $7CH_5N_3 + H_7[P(Mo_2O_7)_6] + 8H_2O$. Hellgelbe Krystalle. Leitfähigkeit wäßr. Lösungen: R., PIN., *Z. anorg. Ch.* **70**, 79. — $3CH_5N_3 + H_7[P(Mo_2O_7)_6] + 10H_2O$.

Mikrokrystallinisch, tiefgelb; Leitfähigkeit wäßr. Lösungen: R., PIN., *Z. anorg. Ch.* **70**, 78. — $12CH_5N_3 + H_{12}[P_2O_2(Mo_2O_7)_9] + 30H_2O$. Gelbliche, mikroskopische Nadeln (R., TRAUBE, *Z. anorg. Ch.* **91**, 101). — $22CH_5N_3 + H_{22}[P_4O_4(Mo_2O_7)_{17}] + 40H_2O$. Gelbliche Krystalle (R., T., *Z. anorg. Ch.* **91**, 104). — $3CH_5N_3 + H_3[As(Mo_2O_7)_3] + H_2O$. Gelbe Prismen (R., W., PIN., *Z. anorg. Ch.* **84**, 221). — $3CH_5N_3 + H_3[AsO(MoO_4)_3]$. Schwach gelbliche Nadeln. Leitvermögen in Wasser: R., T., *Z. anorg. Ch.* **91**, 89. — $3CH_5N_3 + H_3[AsO(MoO_4)_3] + 13H_2O$. Leitvermögen in Wasser: R., *Z. El. Ch.* **17**, 698. — $2CH_5N_3 + H_3[AsO(MoO_4)_3] + 11^1/_2H_2O$. Fast unlösliches Krystallpulver (R., T., *Z. anorg. Ch.* **91**, 88). — $7CH_5N_3 + H_7[AsO(Mo_2O_7)_5] + 6H_2O$ (über H_2SO_4 getrocknet). Hellgelbes, krystallinisches Pulver (R., T., *Z. anorg. Ch.* **91**, 94; vgl. R., PIN., *Z. anorg. Ch.* **70**, 82). Leitvermögen in Wasser bei 25°: R., PIN. — $3CH_5N_3 + H_7[AsO(Mo_2O_7)_5] + 5H_2O$. Tiefgelbe Krystallblätter (R., PIN., *Z. anorg. Ch.* **70**, 81). — $12CH_5N_3 + H_{12}[As_2O_2(Mo_2O_7)_9] + 12H_2O$. Hellgelbe Nadeln (R., T., *Z. anorg. Ch.* **91**, 93). — $6CH_5N_3 + H_{12}[As_2O_2(Mo_2O_7)_9] + 6H_2O$. Mikroskopische Prismen (R., T.). — $4CH_5N_3 + H_8[Si(Mo_2O_7)_6] + 6H_2O$. Tiefgelbe Blättchen (R., PIN., *Z. anorg. Ch.* **70**, 84).

$2CH_5N_3 + H_2W_4O_{13} + 3H_2O$. Mikrokrystallinisches Pulver (R., KOHN, *Z. anorg. Ch.* **69**, 251). — $5CH_5N_3 + H_{10}[H_2(WO_4)_6]$. Mikrokrystallinischer Niederschlag (R., PIE., PIN., *Z. anorg. Ch.* **96**, 162; vgl. ABEGGS Handb. d. anorg. Chemie Bd. IV, 1. Abt., 2. Hälfte [Leipzig 1921], S. 1051). Verliert bei Zimmertemperatur $1,5H_2O$ unter Bildung des Salzes $10CH_5N_3 + 12WO_3 + 9H_2O$, das sich auch aus heißer wäßr. Lösung in Nadeln ausscheidet (R., PIE., PIN.). — $3CH_5N_3 + H_9[Fe(WO_4)_6] + 5H_2O$. Fast unlösliches gelbes Pulver (R., SCHWER, *Z. anorg. Ch.* **89**, 235). — $10CH_5N_3 + H_{10}[P_2(OH)_2(W_2O_7)_9] + 17H_2O$. Kleine, hellgelbe Tafeln (R., *Z. El. Ch.* **17**, 697; R., JAENICKE, *Z. anorg. Ch.* **101**, 264). — $6CH_5N_3 + H_{10}[P_2(OH)_2(W_2O_7)_9] + 7H_2O$. Gelbe Säulen (R., JAE., *Z. anorg. Ch.* **101**, 263). — $7CH_5N_3 + H_7[P(W_2O_7)_6]$. Mikrokrystallinisches Pulver (R., *Z. El. Ch.* **17**, 696). — $7CH_5N_3 + H_7[P(W_2O_7)_6] + 12H_2O$. Prismatische Krystalle (R., JAE., *Z. anorg. Ch.* **101**, 256). — $3CH_5N_3 + H_7[P(W_2O_7)_6] + 10H_2O$. *B.* Aus Phosphorsäure und Guanidiniumwolframat (ROSENHEIM, *Z. El. Ch.* **17**, 696). Gelblichweiß. — $3CH_5N_3 + H_3PO_4 + 12WO_3$ („phosphorwolframsaures Guanidin"). *B.* Aus Guanidin und Phosphorwolframsäure (DRUMMOND, *Biochem. J.* **12**, 20). Weiß. Löslichkeit in Wasser, Alkohol und Aceton-Wasser-Gemischen: D.; WECHSLER, *H.* **73**, 141; vgl. a. SUIDA, *H.* **68**, 388. — $4CH_5N_3 + V_2O_5 + 4WO_3 + 3H_2O$. Rötlichgelbe Nadeln (aus Wasser) (R., PIECK, *Z. anorg. Ch.* **98**, 233). Sehr wenig löslich in kaltem Wasser. Leitvermögen wäßr. Lösungen: R., PIE. Gibt in der Wärme oder über P_2O_5 kein Wasser ab. — $10CH_5N_3 + 3V_2O_5 + 14WO_3 + 17H_2O$. Tiefrote mikroskopische Blättchen (R., PIE.). Enthält 7 Mol Krystallwasser. Sehr wenig löslich in Wasser. — $7CH_5N_3 + H_8[Si(W_2O_7)_5O] + 9H_2O$. Tafeln (R., JAENICKE, *Z. anorg. Ch.* **101**, 246). — $6CH_5N_3 + H_9[B(W_2O_7)_6]$. Silberglänzende Schuppen (R., SCHWER, *Z. anorg. Ch.* **89**, 239).

Verbindungen mit Metallbasen und Metallsalzen. $CuCH_3N_3$. Grüner Niederschlag, löslich in Ammoniak (KRALL, *Soc.* **107**, 1404). — $CuCH_3N_3 + CH_5N_3 + HCl$(?). Tiefblaue Nadeln (K.). — $AgCH_4N_3$. Körniger Niederschlag (K.). Explodiert schwach bei hoher Temperatur. — Über silberreichere Verbindungen und ihre Beziehungen zu der als $CH_5N_3 + Ag_2O$ formulierten Verbindung von THIELE (*A.* **302**, 334) vgl. K.

$CH_5N_3 + HNO_3 + 2AgNO_3$. Nadeln (KRALL, *Soc.* **107**, 1401). — $CH_5N_3 + HBr + AuBr_3$. Rostbrauner Krystallfilz (GUTBIER, HUBER, *Z. anorg. Ch.* **85**, 374). — $2CH_5N_3 + 2HCl + TeCl_4$. Gelbgrüne rhombische Pyramiden (GU., FLURY, *Z. anorg. Ch.* **86**, 174). Zersetzt sich an der Luft. — $2CH_5N_3 + 2HBr + TeBr_4$. Rotgelbe Nadeln und leuchtend rote rhombische Prismen (GU., FL., *Z. anorg. Ch.* **86**, 183). — $3CH_5N_3 + H_3[Co(OH)_3(NO_2)_3]$. Existiert in zwei Formen: a) granatrote Krystalle, b) ziegelrote Nadeln; a) löst sich in Wasser mit tiefroter Farbe und gibt mit $TlNO_3$ das Salz $Tl_2H[Co(OH)_3(NO_2)_3]$; b) ist in Wasser leichter löslich als a) und gibt mit $TlNO_3$ das Salz $(CH_6N_3)Tl_2[Co(OH)_3(NO_2)_3]$ (ROSENHEIM, GARFUNKEL, *B.* **44**, 1867). — $(CH_6N_3)_2Na[Co(NO_2)_6]$. Bernsteingelbe Tafeln (aus Wasser) (R., GA.). — $(CH_6N_3)Tl_2[Co(OH)_3(NO_2)_3]$. Braunrote Nadeln; wird durch heißes Wasser zersetzt (R., GA.). — $2CH_5N_3 + 2HCl + RuCl_3$. Dunkelrote Kryställchen (aus verd. Salzsäure) (GUTBIER, KRAUSS, *J. pr.* [2] **91**, 111). — $2CH_5N_3 + 2HCl + RuCl_4$. Schwarze Kryställchen (GU., K.). — Guanidinsalz der Dichloro-dimethylglyoximrhodisäure $CH_5N_3 + H[RhCl_2(C_4H_7O_2N_2)_2]$. Gelbe mikroskopische Täfelchen (TSCHUGAJEW, LEBEDINSKI, *Z. anorg. Ch.* **83**, 7). — $CH_5N_3 + HCl + PdCl_2$. Dunkelrote Krystalle (GU., FELLNER, *Z. anorg. Ch.* **95**, 173). — $2CH_5N_3 + 2HCl + PdCl_2$. Dunkelrotbraune Tafeln (GU., F., *Z. anorg. Ch.* **95**, 139). — $2CH_5N_3 + 2HBr + PdBr_2$. Tiefrote Nadeln, sehr leicht löslich in Wasser (GU., F., *Z. anorg. Ch.* **95**, 152). — $2CH_5N_3 + 2HCl + OsCl_4$. Monokline dunkelbraune Blättchen (GU., MEHLER, *Z. anorg. Ch.* **89**, 336). — $2CH_5N_3 + 2HBr + OsBr_4$. Bronzefarbige Blättchen (GU., M., *Z. anorg. Ch.* **89**, 322). — $2CH_5N_3 + 2HCl + IrCl_4$. Dunkelbraune Blättchen (GU., OTTENSTEIN, *Z. anorg. Ch.* **89**, 348). — $2CH_5N_3 + 2HBr + PtBr_4$. Rote Krystalle (GU., RAUSCH, *J. pr.* [2] **88**, 416). — $3CH_5N_3 + 3HI + PtI_4$ (?). Schwarzer krystallinischer Niederschlag (DATTA, GHOSH, *Am. Soc.* **36**, 1019).

Guanidinderivate von Monocarbonsäuren.

Formylguanidin $C_2H_5ON_3 = H_2N\cdot C(:NH)\cdot NH\cdot CHO$. *B.* Aus Guanidin und Äthylformiat in Alkohol (TRAUBE, *B.* **43**, 3587). — Krystallkörner. F: 178° (Zers.). Leicht löslich in Wasser mit schwach alkal. Reaktion.

Verbindung $C_2H_4ON_3Br$. *B.* Aus Formylguanidin in Wasser mit der äquimolekularen Menge Brom unter Kühlung (TRAUBE, *B.* **43**, 3588). — Nadeln (aus Wasser). Zersetzt sich bei 125°. Ziemlich schwer löslich in kaltem Wasser.

Acetylguanidin $C_3H_7ON_3 = H_2N\cdot C(:NH)\cdot NH\cdot CO\cdot CH_3$ *(S. 88)*. *B.* Aus Guanidin und Essigester in Alkohol (TRAUBE, *B.* **43**, 3588). — Krystalle (aus Wasser). F: 185°; erhält man die Schmelze einige Zeit bei dieser Temperatur, so entsteht eine bei 261° schmelzende Substanz. Reagiert alkalisch. — $C_3H_7ON_3 + HCl$. F: 145° (aus Alkohol).

Chloracetyl-guanidin $C_3H_6ON_3Cl = H_2N\cdot C(:NH)\cdot NH\cdot CO\cdot CH_2Cl$ *(S. 88)*. *B.* Aus Chloressigsäureäthylester und Guanidin in Alkohol (TRAUBE, *B.* **43**, 3588). — Nädelchen. F: 125°.

Trichloracetyl-guanidin $C_3H_4ON_3Cl_3 = H_2N\cdot C(:NH)\cdot NH\cdot CO\cdot CCl_3$. *B.* Aus Trichloressigsäureäthylester und Guanidin in Alkohol (TRAUBE, *B.* **43**, 3589). — Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 183°. — Hydrochlorid. Tafeln.

Guanidinderivate der Kohlensäure.

Guanidincarbonsäureamid, Guanylharnstoff, Dicyandiamidin $C_2H_6ON_4 = H_2N\cdot C(:NH)\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$ *(S. 89)*. *B.* Dicyandiamidinsulfat entsteht aus Dicyandiamid durch Einw. von verd. Schwefelsäure bei 80° in Gegenwart von Substanzen mit großer Oberfläche, z. B. MnO_2 (IMMENDORFF, KAPPEN, D.R.P. 257827; *C.* **1913** I, 1246; *Frdl.* **11**, 126). Kinetik der Bildung aus Dicyandiamid und verd. Schwefelsäure bei 80° und 100°: LIDHOLM, *B.* **46**, 157. Beim Erwärmen von Dicyandiamid mit ammoniakalischer Kupferlösung unter Rückfluß (RACKMANN, *A.* **376**, 169). — Überführung von Dicyandiamidin in Guanidin s. im Artikel Guanidin, S. 39. Dicyandiamidin liefert bei Einw. von Benzoldiazoniumchlorid in alkal. Lösung Benzolazodicyandiamidin $C_6H_5\cdot N:N\cdot NH\cdot C(:NH)\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$ (Syst. No. 2228) (v. WALTHER, GRIESHAMMER, *J. pr.* [2] **92**, 252). — Giftwirkungen bei Meerschweinchen und Hunden: STUTZER, SÖLL, *Bio. Z.* **25**, 218. Wirkung auf das Wachstum von Mikroorganismen und höheren Pflanzen: REIS, *Bio. Z.* **25**, 477. — Anwendung zum Nachweis und zur Bestimmung von Kupfer: GROSSMANN, MANNHEIM, *Ch. Z.* **42**, 17; zur Bestimmung von Nickel: NICOLARDOT, GOURMAIN, *Bl.* [4] **25**, 340. — Dicyandiamidin wird durch Phosphorwolframsäure gefällt (SUIDA, *H.* **68**, 389). Läßt sich auch in Gegenwart von Dicyandiamid mit Schwefelsäure und Methylorange titrieren (LIDHOLM, *B.* **46**, 157). — *Bestimmung.* Man versetzt 10—15 cm^3 der ca. $1^0/_0$igen wäßr. Dicyandiamidin-Lösung mit 1 g Mannit und 2—3 cm^3 Nickel-Lösung (aus 10 g Nickelnitrat, 5 g Ammoniumnitrat, 50 cm^3 Wasser, 15 cm^3 konz. Ammoniak, 20 cm^3 $10^0/_0$iger Natronlauge) und schließlich tropfenweise mit $10^0/_0$iger Natronlauge bis zu deutlicher Gelbfärbung; den gelben Niederschlag von $Ni(C_2H_5ON_4)_2$ wäscht man nach 3—4 Stdn. mit $2^0/_0$igem Ammoniak und führt ihn durch Glühen in NiO über (v. DAFERT, MIKLAUZ, *C.* **1919** IV, 109). Harnstoff stört die Bestimmung auch in größeren Mengen nicht. Bestimmung in Form des Pikrats (s. u.): GROSSMANN, SCHUCK, *B.* **43**, 674.

Salze. $2C_2H_6ON_4 + 2HCl + AuCl_3$. Gelbe Krystalle. Schmilzt unscharf gegen 200° (E. SCHMIDT, *Ar.* **254**, 631). — $2C_2H_6ON_4 + 2HCl + PtCl_4$. Gelb (GROSSMANN, SCHÜCK, *B.* **43**, 674). — $3C_2H_6ON_4 + H_4[H_2(VO_3)_6] + 3H_2O$. Hellgelbe Nadeln (ROSENHEIM, PIECK, PINSKER, *Z. anorg. Ch.* **96**, 174). Geht beim Umkrystallisieren aus siedendem Wasser in $3C_2H_6ON_4 + H_4[H_2(VO_3)_5OH]$ (tiefgelbe Blättchen) über. — $Pd(C_2H_5ON_4)_2 + 2H_2O$. Gelbe Krystalle. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Ammoniak (GRO., SCHÜCK).

Pikrat $C_2H_6ON_4 + C_6H_3O_7N_3$ *(vgl. Hptw. Bd. VI, S. 279)*. F: 265° (WERNER, *Soc.* **107**, 721).

„Guanylharnstoffglucose" $C_8H_{16}O_6N_4 = H_2N\cdot CO\cdot NH\cdot C(:NH)\cdot N:CH\cdot[CH(OH)]_4\cdot CH_2.OH$(?). *B.* Durch Erwärmen von Glucose und Dicyandiamidin-hydrochlorid in alkoh. Lösung (RADLBERGER, *C.* **1912** II, 1963). — $C_8H_{16}O_6N_4 + HCl$. Nadeln (aus Alkohol). Schmilzt nach Zersetzung bei 107°. Schwer löslich in kaltem Wasser und kaltem Alkohol; aus der Lösung in Alkohol durch Äther fällbar. α_D^{20}: $+0,2°$ ($2^0/_0$ige alkoh. Lösung; l = 20 cm). Gibt in wäßr. Lösung die Reaktionen der Komponenten.

Guanidincarbonsäurenitril, Cyanguanidin, Dicyandiamid $C_2H_4N_4 = H_2N\cdot C(:NH)\cdot NH\cdot CN$ *(S. 91)*. *B.* Geschwindigkeit der Bildung durch Polymerisation von Cyanamid unter verschiedenen Bedingungen: MORRELL, BURGEN, *Soc.* **105**, 576; GRUBE, KRÜGER, *Ph. Ch.* **86**, 68; D.R.P. 279133; *C.* **1914** II, 1134; *Frdl.* **12**, 95; GR., NITSCHE, *Z. ang. Ch.* **27**, 368; WERNER, *Soc.* **107**, 719; vgl. a. E. SCHMIDT, *Ar.* **254**, 628. Die Bildung wird durch Spuren von Alkalien, z. B. aus Glasgefäßen, stark begünstigt (WERNER); über den Einfluß

alkalisch reagierender Stoffe vgl. ferner REIS, *Bio. Z.* **25**, 472. Neben Harnstoff (vgl. GR., N., *Z. ang. Ch.* **27**, 377) beim Erwärmen wäßr. Cyanamid-Lösungen in Gegenwart von Zinkcyanamid oder Zinkoxyd (IMMENDORFF, KAPPEN, D.R.P. 257769; *C.* **1913** I, 1246; *Frdl.* **11**, 126) oder in Gegenwart von Mangandioxydhydrat und Ammoniak (I., KA., D.R.P. 267206; *C.* **1913** II, 2014; *Frdl.* **11**, 135). In geringen Mengen beim Erhitzen von Acetylthioharnstoff auf 190—195° (W., *Soc.* **109**, 1129). — *Darst.* Ein möglichst konzentrierter wäßriger Auszug von Kalkstickstoff wird mit der der Hälfte des gelösten Cyanamids äquivalenten Menge Ammoniak versetzt; hierauf wird CO_2 eingeleitet und das Filtrat vom $CaCO_3$ eingedampft (Österr. Ver. f. chem. u. metallurg. Produktion, D.R.P. 252273; *C.* **1912** II, 1587; *Frdl.* **11**, 127; vgl. a. GRUBE, NITSCHE; GR., KRÜGER; MAZÉ, VILA, LEMOIGNE, *C. r.* **169**, 804).

Die Krystalle sind nicht, wie NEUFVILLE (*B.* **24**, 902) angibt, rhombisch, sondern monoklin-prismatisch (HEYDRICH, *Z. Kr.* **48**, 277). Brechungsexponenten der Krystalle: HEY., *Z. Kr.* **48**, 280. F: 205° (PRATOLONGO, *R. A. L.* [5] **23** I, 52; HALE, VIBRANS, *Am. Soc.* **40**, 1057), 208° (MAZÉ, VILA, LEMOIGNE, *C. r.* **169**, 805), 209° (korr.) (DOX, *Am. Soc.* **39**, 1012). D^{14}: 1,404—1,405 (HEY.). Ziemlich löslich in Aceton, schwer in Essigester, unlöslich in Chloroform, CCl_4, CS_2, Ligroin (HA., VIB.). Thermische Analyse des Systems mit Cyanamid (Eutektikum bei 35,6° und 15% Dicyandiamid): PRA. Geschwindigkeit der Diffusion in Wasser: OEHOLM, *C.* **1913** I, 1649. Dissoziationskonstante: GRUBE, KRÜGER, *Ph. Ch.* **86**, 85.

Dicyandiamid liefert beim Schmelzen mit Natrium oder Natrium-Blei-Legierung (Chem. Fabr. v. HEYDEN, D.R.P. 265892; *C.* **1913** II, 1630; *Frdl.* **11**, 124) oder mit NaOH bei ca. 500° (Ch. F. v. H., D.R.P. 267595; *C.* **1914** I, 87; *Frdl.* **11**, 125) Dinatriumcyanamid. Beim Zusammenschmelzen mit Natriumamid und Kohle entsteht bei 350—600° Dinatriumcyanamid, bei 750—850° Natriumcyanid (ASHCROFT, D.R.P. 252156; *C.* **1912** II, 1587). Kinetik der Umwandlung von Dicyandiamid in Dicyandiamidin durch verd. Schwefelsäure bei 80° und 100°: LIDHOLM, *B.* **46**, 158; die Reaktion wird durch Stoffe mit großer Oberfläche, z. B. MnO_2 begünstigt (IMMENDORFF, KAPPEN, D.R.P. 257827; *C.* **1913** I, 1246; *Frdl.* **11**, 127). Dicyandiamid wird durch Erwärmen mit starker Schwefelsäure (LI.; LEVENE, SENIOR, *J. biol. Chem.* **25**, 623; BAYER & Co., D.R.P. 267380; *C.* **1913** II, 2015; *Frdl.* **11**, 139) oder mit starker Essigsäure (B. & Co.) in Guanidinsalze übergeführt. Guanidinsalze entstehen ferner durch Erhitzen von Dicyandiamid mit Ammoniumrhodanid auf 125° (Stickstoffwerke, D.R.P. 222552; *C.* **1910** II, 120; *Frdl.* **10**, 105) oder mit Ammoniumnitrat auf 160° (Organic Syntheses **7** [New York 1927], S. 46). Über die Einw. von Hypochloriten und Hypobromiten auf Dicyandiamid vgl. POHL, *J. pr.* [2] **77**, 534; v. CORDIER, *M.* **33**, 790; HALE, VIBRANS, *Am. Soc.* **40**, 1057. Reaktion mit HNO_2: HA., VIB., *Am. Soc.* **40**, 1059. Dicyandiamid gibt beim Erhitzen mit konz. Ammoniak auf 120° Melamin und Ammelin (Syst. No. 3889) neben etwas Harnstoff und Guanidin (STOLLÉ, KRAUCH, *B.* **46**, 2337). Liefert beim Verschmelzen mit NH_4I (besser als mit NH_4Cl) Biguanid (OSTROGOVICH, *C.* **1910** II, 1890). Dicyandiamid liefert mit ammoniakalischer Kupferlösung unter Druck bei ca. 100° Biguanid (HERTH, *M.* **1**, 90, 94; RACKMANN, *A.* **376**, 170); beim Kochen mit ammoniakalischer Kupferlösung unter Rückfluß entsteht Dicyandiamidin (RA.). Dicyandiamid liefert mit Hydrazinhydrat je nach Mengenverhältnissen und Temperatur teils einzeln, teils nebeneinander in wechselnden Mengen Guanazol (Syst. No. 3888) (HOFMANN, EHRHART, *B.* **45**, 2733; STOLLÉ, KRAUCH, *J. pr.* [2] **88**, 307), Aminodicyandiamidin, Aminobiguanid, Amino-, Diamino- und Triaminoguanidin, Carbohydrazid, Semicarbazid und das Dihydrazon des 3.5-Dioxo-4-amino-tetrahydro-1.2.4-triazols (Syst. No. 3888) (ST., K.); bei 275° entsteht Pyroguanazol $C_6H_6N_{12}$ (Syst. No. 4187) (H., E., *B.* **45**, 2733; vgl. *B.* **44**, 2713). — Dicyandiamid gibt mit Acetylaceton 2-Imino-4.6-dimethyl-1-cyan-dihydropyrimidin (Syst. No. 3565) (HALE, VIBRANS, *Am. Soc.* **40**, 1060). Dicyandiamid gibt mit Acetonitril oder Acetamidin-hydrochlorid bei 225—230° 4.6-Diamino-2-methyl-1.3.5-triazin (Syst. No. 3888); reagiert entsprechend mit Benzonitril und Benzamidin (OSTROGOVICH, *R. A. L.* [5] **20** I, 183, 250). Beim Erwärmen von Dicyandiamid mit Thioessigsäure in Essigester entsteht 4-Mercapto-6-amino-2-methyl-1.3.5-triazin (Formel I) (Syst. No. 3888) (O., *R. A. L.* [5] **21** I, 215). Dicyandiamid gibt mit Succinylobernstein-

I. SC—NH—C·CH₃ / HN—C(:NH)·N (ring: SC bonded to HN, C·CH₃ double-bonded to N)

II. NH·CO—CH·CH₂—C═N—C:N·CN / NC·N:C—N═C—CH₂—CH—CO—NH (bonds between the rows as drawn)

säurediäthylester die Verbindung $C_{12}H_8O_2N_8$ (Formel II?) (Syst. No. 4171) (DOX, *Am. Soc.* **39**, 1011). Dicyandiamid wird durch siedendes Anilin nicht verändert (COHN, *J. pr.* [2] **84**, 396). Erhitzt man äquimolekulare Mengen Dicyandiamid und Anilin-hydrochlorid zum Schmelzen (LUMIÈRE, PERRIN, *Bl.* [3] **33**, 206), so entsteht das Hydrochlorid des N-Phenyl-N'-guanyl-guanidins $C_6H_5 \cdot NH \cdot C(:NH) \cdot NH \cdot C(:NH) \cdot NH_2$ (Syst. No. 1630). Dieselbe Verbindung entsteht beim Erhitzen der Komponenten in wäßr. Lösung (C.) oder im Druckrohr in alkoh. Lösung (SMOLKA, FRIEDREICH, *M.* **9**, 230). Dicyandiamid gibt in alkal. Lösung mit Benzoldiazoniumchlorid Benzolazodicyandiamid $C_6H_5 \cdot N:N \cdot NH \cdot C(:NH) \cdot NH \cdot CN$ (Syst. No. 2228) (v. WALTHER, GRIESHAMMER, *J. pr.* [2] **92**, 218).

Giftigkeit fur Meerschweinchen: STUTZER, SÖLL, *Bio. Z.* **25**, 218. Wirkung auf das Wachstum von Mikroorganismen: REIS, *Bio. Z.* **25**, 477; MOLLER, *Bio. Z.* **88**, 85; auf das Wachstum höherer Pflanzen: REIS; PEROTTI, *C.* **1910** I, 52; INOUYE, *C.* **1910** I, 123; ASO, *C.* **1910** I, 123; PFEIFFER, SIMMERMACHER, *L. V. St.* **90**, 415; MAZÉ, VILA, LEMOIGNE, *C. r.* **169**, 805.

Analytisches. Dicyandiamid gibt in alkal. Lösung mit Diacetyl eine Rosafärbung (HARDEN, NORRIS, *C.* **1911** II, 393). Wird durch Phosphorwolframsäure nicht gefällt (SUIDA, *H.* **68**, 389). Bestimmung von Dicyandiamid neben Cyanamid: Man fällt in verdünnt-ammoniakalischer Lösung das Cyanamid mit überschüssigem Silberacetat, versetzt alsdann einen aliquoten Teil des Filtrats mit $10^0/_0$iger Kalilauge und kocht das Ammoniak weg; in dem so erhaltenen Niederschlag von Silberdicyandiamid bestimmt man den Stickstoff nach KJELDAHL (CARO, *Z. ang. Ch.* **23**, 2409). Da indessen durch Silbercyanamid leicht Dicyandiamid mitgerissen wird und bei längerem Kochen mit Kalilauge Verluste an Dicyandiamid auftreten, fällt man zweckmäßig in 2 aliquoten Teilen der Lösung durch Silberacetat und Ammoniak Silbercyanamid, durch Silbernitrat und Natronlauge Silbercyanamid + Silberdicyandiamid und bestimmt in beiden Niederschlägen den Stickstoff nach KJELDAHL (BRIOUX, *C.* **1910** II, 1564; HAGER, KERN, *Z. ang. Ch.* **30**, 53; HENE, VAN HAAREN, *Z. ang. Ch.* **31**, 129). Von Calciumcyanamid läßt sich Dicyandiamid praktisch einwandfrei durch Extrahieren mit $95^0/_0$-igem Alkohol bei Zimmertemperatur trennen (STUTZER, *Z. ang. Ch.* **29**, 417; HAG., K.). In Gegenwart größerer Mengen Harnstoff sind diese Verfahren unbrauchbar (KAPPEN, *Z. ang. Ch.* **31**, 31). In Gemengen von viel Harnstoff und Dicyandiamid verwandelt man dieses durch 2-maliges Eindampfen mit 1n-Salpetersäure auf dem Wasserbade in Dicyandiamidin und bestimmt dieses als Nickel-Verbindung (vgl. S. 42) (v. DAFERT, MIKLAUZ, *C.* **1919** IV, 109).

Salze. $AgC_2H_3N_4$ (CARO, *Z. ang. Ch.* **23**, 2406). Schwer löslich in Wasser, löslich in Salpetersäure, leicht löslich in Ammoniak. Beim Kochen mit Wasser entstehen Dicyandiamid und Disilbercyanamid (über Monosilbercyanamid). — $3C_2H_4N_4 + AgNO_3$. Nadeln (aus Wasser). Schwer löslich in Wasser (C.). — $2C_2H_4N_4 + AgNO_3$. Krystalle (C.). — $C_2H_4N_4 + AgNO_3$ (C.).

Guanidincarbonsäureamidin, Biguanid, Diguanid $C_2H_7N_5 = H_2N\cdot C(:NH)\cdot NH\cdot C(:NH)\cdot NH_2$ *(S. 93). Darst.* 100 g Dicyandiamid, 125 g Kupfersulfat und 200 cm³ $10^0/_0$iges Ammoniak werden in Druckflaschen 8—10 Stdn. in siedender $10^0/_0$iger Kochsalzlösung erhitzt; durch Umkrystallisieren der entstandenen Kupfer-Verbindung aus $10^0/_0$iger Schwefelsäure erhält man das Sulfat $C_2H_7N_5 + H_2SO_4 + H_2O$ (RACKMANN, *A.* **376**, 170). Man erhitzt ein trocknes, feinst gepulvertes Gemisch von 5 g Dicyandiamid und 10 g Ammoniumjodid unter Rühren 5 Minuten auf 173°; Ausbeute bis $45^0/_0$ (OSTROGOVICH, *C.* **1910** II, 1890). — Prismen (aus absol. Alkohol unter CO_2-Ausschluß). F: 130°; sehr leicht löslich in Wasser, leicht in Alkohol, unlöslich in Äther, Benzol, Chloroform (R.). — Zersetzt sich allmählich in wäßr. Lösung (R.). Biguanid liefert mit Ameisensäureäthylester in absol. Alkohol Formoguanamin (Syst. No. 3888), mit Benzoylchlorid und Natronlauge 2-Phenyl-4.6-diamino-1.3.5-triazin (Syst. No. 3888), mit Chloressigsäure in absol. Alkohol Biguanidessigsäure (Syst. No. 364), mit

```
HN:C——NH——C:NH      OC·NH·C:N·C(:NH)·NH2      H2C·CO·NH·C:N·C(:NH)·NH2
   |          |        |       |                  |            |
   NH·CO·CO·NH        H2C · CO·NH                H2C—— CO——NH
        I.                  II.                          III.
```

Oxalsäurediäthylester Oxalylbiguanid (Formel I) (Syst. No. 3889), mit Malonsäurediäthylester Malonylbiguanid (Formel II) (Syst. No. 3615), mit Bernsteinsäurediäthylester Succinylbiguanid (Formel III) (Syst. No. 3616), mit Kohlensäurediäthylester Ammelin (Syst. No. 3889), mit CS_2 in Wasser die Verbindung $C_3H_5N_5S_2$ (S. 82), in Alkohol Thioammelin (Syst. No. 3889) (R.). — Biguanid wird durch Phosphorwolframsäure gefällt (SUIDA, *H.* **68**, 388). Wirkung auf das Wachstum von Mikroorganismen und höheren Pflanzen: REIS, *Bio. Z.* **25**, 477.

S. 93, Z. 4 v. u. statt „3883" lies „3889".

$C_2H_7N_5 + HCl$. Nadeln. F: 235°; sehr leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol (RACKMANN, *A.* **376**, 172). — $C_2H_7N_5 + 2HCl$. Platten (aus konz. Salzsäure). F: 248° (RACK.). — $C_2H_7N_5 + H_2SO_4 + H_2O$ (RACK.; RADLBERGER, *H.* **68**, 392). — $C_2H_7N_5 + HNO_3$. Prismen. F: 192°; leicht löslich in Wasser (RACK.). — Essigsaures Biguanid $C_2H_7N_5 + C_2H_4O_2$. Krystalle. F: 268°; leicht löslich in Wasser (RACK.). — Chloressigsaures Biguanid $C_2H_7N_5 + C_2H_3O_2Cl$. Krystalle. F: 186°; leicht löslich in Wasser (RACK.). — Oxalsaures Biguanid $C_2H_7N_5 + C_2H_2O_4$. F: 210°; leicht löslich (RACK.). — Cyanessigsaures Biguanid $C_2H_7N_5 + C_3H_3O_2N$. Blättchen. Leicht löslich in Wasser (RACK.). — Bernsteinsaures Biguanid $2C_2H_7N_5 + C_4H_6O_4$. Krystalle. Leicht löslich in Wasser (RACK.). — Kohlensaures Biguanid $C_2H_7N_5 + H_2CO_3$. Prismen. Leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol (RACK.).

„Biguanidglucose" $C_8H_{17}O_5N_5 = H_2N\cdot C(:NH)\cdot NH\cdot C(:NH)\cdot N:CH\cdot [CH(OH)]_4\cdot CH_2\cdot OH$. *B.* Durch Erhitzen von Biguanid-hydrochlorid und Glucose in alkoh. Lösung (RADLBERGER,

C. 1912 II, 1963). — $C_8H_{17}O_5N_5 + 2HCl$. Nädelchen von bitterem Geschmack. Schmilzt unscharf bei 116°. Unlöslich in kaltem Wasser und Äther; leicht löslich in heißem Wasser und heißem Alkohol. α_D^{20}: +0,5° (2%ige Lösung; l = 20 cm). Gibt in wäßr. Lösung die Reaktionen der Komponenten.

Biguanidoxalsäure $C_4H_7O_3N_5$ = $H_2N\cdot C(:NH)\cdot NH\cdot C(:NH)\cdot NH\cdot CO\cdot CO_2H$. *B.* Aus Oxalylbiguanid (Syst. No. 3889) beim Erwärmen mit verd. Säuren (RACKMANN, *A.* **376**, 175). — Nadeln (aus Wasser). F: 240° (unter Braunfärbung). Schwer löslich in Wasser und Alkohol. — $NaC_4H_6O_3N_5$. Nadeln. — $Ba(C_4H_6O_3N_5)_2$. Mikroskopische, schwer lösliche Nädelchen.

Hydroxylaminderivate der Kohlensäure.

Carbhydroxamsäure, Oxycarbamidsäure CH_3O_3N = $HO\cdot NH\cdot CO_2H$. — Hydroxylaminsalz $2NH_3\cdot OH + CH_3O_3N$. *B.* Aus Hydroxylamin und CO_2 in absol. Alkohol (FICHTER, *Z. El. Ch.* **24**, 41; F., STEIGER, STANISCH, *C.* **1918** II, 444). — Sehr unbeständige Krystalle.

Äthoxy-carbamidsäureäthylester, N-Äthoxy-urethan $C_5H_{11}O_3N$ = $C_2H_5\cdot O\cdot NH\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ *(S. 95)*. *B.* Aus dem Natriumsalz des N-Benzoyloxy-urethans bei der Einw. von Äthyljodid in Äther (JONES, OESPER, *Am. Soc.* **36**, 730). — Kp_{750}: 194—196° (HECKER, *Am.* **50**, 450). Liefert mit Äthyljodid und Natriumäthylat in Alkohol N-Äthoxy-N-äthyl-urethan $C_2H_5\cdot O\cdot N(C_2H_5)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ (Syst. No. 381) (H.); analog wirkt sek.-Butyljodid (Jo., NEUFFER, *Am. Soc.* **36**, 2205).

S. 95, Z. 11 v. u. statt „Kp_{700}“ lies „Kp“.

Propyloxy-carbamidsäureäthylester, N-Propyloxy-urethan $C_6H_{13}O_3N$ = $CH_3\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot O\cdot NH\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Ein gekühltes Gemisch von 64 g Propylbromid, 13,6 g Propyljodid und 63 g N-Oxy-urethan wird unter Schütteln mit einer alkoh. Lösung von 33,6 g KOH versetzt und nach 1 Woche auf 80° erwärmt (HECKER, *Am.* **50**, 455). — Farbloses Öl von angenehmem Geruch. Kp_{15}: 109—111°; Kp: 200—210° (geringe Zersetzung). Sehr leicht löslich in Alkohol, Äther, fast unlöslich in Wasser. Beim Erhitzen mit Kalilauge im Rohr auf 100° entsteht α-Propylhydroxylamin.

Isopropyloxy-carbamidsäureäthylester, N-Isopropyloxy-urethan $C_6H_{13}O_3N$ = $(CH_3)_2CH\cdot O\cdot NH\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus N-Oxy-urethan, Isopropylbromid und KOH in Alkohol (HECKER, *Am.* **50**, 461). — Kp_{12}: 102—103°. Schwer löslich in Wasser. — Gibt mit Kalilauge α-Isopropylhydroxylamin.

sek.-Butyloxy-carbamidsäureäthylester, N-[sek.-Butyloxy]-urethan $C_7H_{15}O_3N$ = $CH_3\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)\cdot O\cdot NH\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus sek.-Butyljodid, N-Oxy-urethan und KOH in Alkohol (JONES, NEUFFER, *Am. Soc.* **36**, 2206). — Farbloses Öl von unangenehmem Geruch. Kp_{27}: 116—116,6°. Schwer löslich in Wasser. — Gibt mit KOH O-sek.-Butyl-hydroxylamin (J., N., *Am. Soc.* **36**, 2208). Behandelt man [sek.-Butyloxy]-urethan nacheinander mit PCl_5 und Wasser, so entstehen [sek.-Butyl-oxy]-carbamidsäurechlorid und O-sek.-Butyl-hydroxylamin (JONES, NEUFFER, *Am. Soc.* **39**, 654). Mit Äthyljodid und Natriumäthylat entsteht N-Äthyl-N-[sek.-butyloxy]-urethan $CH_3\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)\cdot O\cdot N(C_2H_5)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ (J., N., *Am. Soc.* **36**, 2207).

sek.-Butyloxy-carbamidsäurechlorid $C_5H_{10}O_2NCl$ = $CH_3\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)\cdot O\cdot NH\cdot COCl$. *B.* Durch Einw. von PCl_5 auf sek.-Butyloxy-carbamidsäureäthylester (JONES, NEUFFER, *Am. Soc.* **39**, 654). — Gelbes Öl.

Oxyharnstoff $CH_4O_2N_2$ = $H_2N\cdot CO\cdot NH\cdot OH$ *(S. 95)*. Kondensation mit Acetessigester, Benzoylessigester und Oxalessigester: A. MEYER, *C. r.* **154**, 990; *Bl.* [4] **11**, 583.

Kohlensäure-dimethylester-oxyimid $C_3H_7O_3N$ = $HO\cdot N:C(O\cdot CH_3)_2$. *B.* Aus Kohlensäuredimethylester-chlorimid, Hydroxylaminhydrochlorid und K_2CO_3 in Wasser (HOUBEN, SCHMIDT, *B.* **46**, 2459). — Nädelchen (aus Petroläther). F: 70°. Leicht löslich in Wasser, löslich in Alkohol, Äther und Benzol. Der Geruch erinnert an Dimethylcarbonat. Die wäßr. Lösung reagiert neutral. — Wird durch verd. Mineralsäuren in Dimethylcarbonat und Hydroxylamin gespalten.

Kohlensäure-diäthylester-oxyimid $C_5H_{11}O_3N$ = $HO\cdot N:C(O\cdot C_2H_5)_2$. *B.* Aus Kohlensäurediäthylester-imid und Hydroxylaminhydrochlorid in Äther (HOUBEN, SCHMIDT, *B.* **46**, 2458). Aus Kohlensäurediäthylester-chlorimid, Hydroxylaminhydrochlorid und K_2CO_3 in Wasser (H., SCH.). — Nädelchen (aus Petroläther). F: 37°; Kp_{12}: 105° (unter geringer Zersetzung). Leicht löslich in Wasser, Alkohol, Äther und Benzol, schwer in Petroläther. Scheidet sich aus der wäßr. Lösung beim Erwärmen oder bei Zusatz von $CaCl_2$ oder K_2CO_3 aus. Reagiert neutral. — Reduziert Silbernitratlösung. Wird durch verd. Säuren in Diäthylcarbonat und Hydroxylamin gespalten. Bei Einw. von Chlor in CCl_4-Lösung entsteht Hydroxylaminhydrochlorid.

Kohlensäure-äthylester-isoamylester-oxyimid $C_8H_{17}O_3N = C_2H_5\cdot O\cdot C(:N\cdot OH)\cdot O\cdot C_5H_{11}$. *B.* Aus Kohlensäure-äthylester-isoamylester-imid in Äther und Hydroxylamin in Wasser (JONES, OESPER, *Am. Soc.* **36**, 732). — Öl. Erstarrt beim Abkühlen auf —15° zu weißen Krystallen. Unlöslich in Wasser, löslich in den meisten organischen Lösungsmitteln und in Alkalien. Zersetzt sich beim Aufbewahren.

Kohlensaurederivat von HNO_2.

Trinitromethylnitrit $CO_8N_4 = (O_2N)_3C\cdot O\cdot NO$. Diese Formel kommt nach E. SCHMIDT (*B.* **52**, 400) dem Tetranitromethan (Ergw. Bd. I, S. 21) zu.

Hydrazinderivate der Kohlensäure.

Kohlensäuremonohydrazid, Hydrazincarbonsäure, Hydrazinoameisensäure $CH_4O_2N_2 = H_2N\cdot NH\cdot CO_2H$ *(S. 98)*. — Ammoniumsalz $NH_4CH_3O_2N_2$. *B.* Bei der Einw. von NH_3[1] auf trockne Hydrazincarbonsäure oder auf das in Alkohol suspendierte Hydrazinsalz (FICHTER, BECKER, *B.* **44**, 3485). Nadeln. Gibt an der Luft Ammoniak ab. Geht beim Erhitzen im Rohr auf 120° in Semicarbazid über. — Hydrazinsalz $N_2H_4 + CH_4O_2N_2$. Geht beim Erhitzen auf 140° in Carbohydrazid über (FICHTER, BECKER, *B.* **44**, 3484).

Hydrazincarbonsäuremethylester, Hydrazinoameisensäuremethylester $C_2H_6O_2N_2 = H_2N\cdot NH\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Aus Chlorameisensäuremethylester und Hydrazinhydrat in Methanol unter Eiskühlung (DIELS, FRITZSCHE, *B.* **44**, 3022). Aus Kohlensäuredimethylester und Hydrazinhydrat (DIELS, *B.* **47**, 2187; MERCK, D.R.P. 285800; *C.* **1915** II, 508; *Frdl.* **12**, 94). Aus N-Nitro-carbamidsäuremethylester $O_2N\cdot NH\cdot CO_2\cdot CH_3$ (S. 59) durch elektrolytische Reduktion in schwach essigsaurer Lösung an einer verzinnten Kupferkathode (BACKER, *R.* **31**, 15). — Krystalle. F: 73° (D.), 75° (M.). Kp_{12}: 108° (D., F.). Leicht löslich in Wasser und Alkohol, schwer in absol. Äther und Benzol, fast unlöslich in Petroläther; ist mit Wasserdampf flüchtig (D., F.). — Das Hydrochlorid gibt beim Erhitzen auf 150—160° Methylhydrazin und Hydrazin (D.). Bei der Einw. von Chlorameisensäuremethylester in Äther oder von warmer Kalilauge entsteht symm. Hydrazindicarbonsäuredimethylester (D., F.). Aus dem Hydrochlorid und KOCN bildet sich Semicarbazidcarbonsäure-methylester (D., F.). — $C_2H_6O_2N_2 + HCl$ (D., F.; B.). Krystalle. F: 160°; leicht löslich in Wasser und Methanol, schwer in kaltem absol. Alkohol, unlöslich in Äther und Petroläther (D., F.).

symm. Hydrazindicarbonsäure-dimethylester, Hydrazodicarbonsäuredimethylester $C_4H_8O_4N_2 = CH_3\cdot O_2C\cdot NH\cdot NH\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Aus Hydrazincarbonsäuremethylester durch Einw. von Chlorameisensäuremethylester oder von warmer Kalilauge (DIELS, FRITZSCHE, *B.* **44**, 3025). Durch Kochen von Chlorameisensäuremethylester mit Hydrazinhydrat in alkoholisch-ätherischer Lösung (DIELS, PAQUIN, *B.* **46**, 2007). Bei der Einw. von Wasser auf Azodicarbonsäuredimethylester (D., P.). — Prismen oder Nadeln. F: 131° (D., F.), 132° (D., P.). Leicht löslich in Wasser und Alkohol, sehr wenig in Äther, unlöslich in Petroläther (D., F.). Gibt mit rauchender Salpetersäure Azodicarbonsäuredimethylester (D., F.; D., P.).

Hydrazincarbonsäureäthylester, Hydrazinoameisensäureäthylester $C_3H_8O_2N_2 = H_2N\cdot NH\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ *(S. 98)*. *B.* Aus Kohlensäurediäthylester und Hydrazinhydrat bei Zimmertemperatur (DIELS, *B.* **47**, 2186; MERCK, D.R.P. 285800; *C.* **1915** II, 508; *Frdl.* **12**, 94). Aus Nitrourethan durch elektrolytische Reduktion in mit Natriumacetat versetzter essigsaurer Lösung an einer verzinnten Kupferkathode (BACKER, *R.* **31**, 20). — Krystalle. F: 45° (D.), 46° (M.). Kp_9: 93°; Kp_{22}: 108—109° (D.); siedet unter gewöhnlichem Druck bei ca. 198°, wobei symm. Hydrazindicarbonsäurediäthylester und 4-Amino-urazol (Syst. No. 3888) entstehen (D.). — Gibt mit Alkalien Hydrazin (B.).

symm. Hydrazindicarbonsäurediäthylester, Hydrazodicarbonsäurediäthylester $C_6H_{12}O_4N_2 = C_2H_5\cdot O_2C\cdot NH\cdot NH\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ *(S. 98)*. *B.* Aus symm. Hydrazindicarbonsäurediazid (S. 60) beim Kochen mit Alkohol (STOLLÉ, *B.* **43**, 2470). Aus der Verbindung des Hydrazincarbonsäuremethylesters mit Azodicarbonsäurediäthylester (S. 58) beim Aufbewahren oder bei der Einw. von Kalilauge (DIELS, FRITZSCHE, *B.* **44**, 3027). Neben anderen Verbindungen bei der Einw. von Azodicarbonsäurediäthylester auf Diazoessigester (E. MÜLLER, *B.* **47**, 3019). — Nadeln (aus Chloroform). F: 135° (M.). — Das Quecksilbersalz gibt mit äther. Jodlösung Azodicarbonsäurediäthylester, mit Benzoylchlorid N.N′-Dibenzoyl-hydrazin-N.N′-dicarbonsäurediäthylester (ST., *B.* **45**, 289). Hydrazindicarbonsäurediäthylester gibt bei mehrtägigem Kochen mit 2 Mol Hydrazinhydrat in Alkohol das Hydrazinsalz des 4-Amino-urazols und Hydrazin-dicarbonsäuredihydrazid (ST., *B.* **43**, 2468; LEVERKUS, Dissertation [Heidelberg 1909]), das in besserer Ausbeute mit 4 Mol Hydrazinhydrat bei 70° entsteht (ST.). Gibt mit 2.4.6-Tribrom-benzoldiazoniumchlorid in mit Natriumacetat und Na_2CO_3 versetzter Lösung 2.4.6-Tribrom-benzolazohydrazindicarbonsäure-di-

äthylester $C_6H_2Br_3 \cdot N:N \cdot N(CO_2 \cdot C_2H_5) \cdot NH \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ (Syst. No. 2248); das bei Einw. von Benzoldiazoniumchlorid in sodaalkalischer Lösung entstehende Produkt geht bei Einw. von Alkali in 5-Oxy-1-phenyl-tetrazol $\begin{array}{l} C_6H_5 \cdot N \text{——} CO \\ \quad\ N:N \cdot NH \end{array}$ (Syst. No. 4110) über (DIMROTH, DE MONTMOLLIN, *B.* **43**, 2910). — $HgC_8H_{10}O_4N_2$. Weißer Niederschlag (STOLLÉ, *B.* **45**, 289). Unlöslich in Wasser und Alkohol. Verpufft beim Erhitzen schwach.

Semicarbazid.

Kohlensäure-amid-hydrazid, Semicarbazid $CH_5ON_3 = H_2N \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2$ *(S. 98). B.* Beim Erhitzen von hydrazincarbonsaurem Ammonium im Rohr auf 120° (FICHTER, BECKER, *B.* **44**, 3485). — Zur *Darstellung* durch elektrolytische Reduktion von Nitroharnstoff vgl. auch: Organic Syntheses **5** [New York 1925], S. 93; BACKER, *R.* **31**, 25. — Semicarbazid wird durch Chlor unter Gasentwicklung zersetzt; bei Einw. von Bromwasser werden $^3/_4$ des Stickstoffs als Gas entwickelt (DATTA, *Am. Soc.* **36**, 1016; DA., CHOUDHURY, *Am. Soc.* **38**, 2738). Gibt mit NaOBr in neutraler Lösung Stickstoff und Hydrazindicarbonsäurediamid (LINCH, *Soc.* **101**, 1756; vgl. STOLLÉ, *B.* **46**, 260). Zur Einw. von NaOBr und NaOCl vgl. ferner v. CORDIER, *M.* **33**, 792; DA.; DA., CH. Zersetzung durch Chlorat, Bromat, Jodat und Perjodat in saurer Lösung: DA.; DA., CH. Semicarbazid gibt mit $NaNO_2$ in salzsaurer Lösung Carbamidsäureazid (THIELE, STANGE, *A.* **283**, 37), in essigsaurer, stark gekühlter Lösung Hydrazindicarbonsäurediamid und HN_3 (HOFMANN, HOCK, KIRMREUTHER, *A.* **380**, 145). Semicarbazidhydrochlorid gibt mit $AgNO_2$ quantitativ Harnstoff (DA., CH., *Am. Soc.* **38**, 2737). Liefert mit 1 Mol Isonitrosoaceton in Gegenwart von Kaliumacetat Isonitrosoaceton-semicarbazon, mit 0,5 Mol Isonitrosoaceton in heißem wäßr. Alkohol Methylglyoxal-disemicarbazon (RUPE, KESSLER, *B.* **42**, 4718); weitere Beispiele der Verdrängung des Radikals $:N \cdot OH$ durch $:N \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2$ s. bei R., ALTENBURG, *B.* **43**, 3471. Semicarbazidhydrochlorid gibt in Gegenwart von Kaliumacetat mit Azinen von Aldehyden und Ketonen die entsprechenden Semicarbazone (KNÖPFER, *M.* **32**, 753); die Überführung von Phenylhydrazonen in die Semicarbazone erfolgt meist schwieriger (KN., *M.* **31**, 88). Mit Phenanthrenchinonmonoxim entsteht die Verbindung $\begin{array}{l} C_6H_4 \cdot C{=}N{-}CO \\ C_6H_4 \cdot C{=}N{-}NH \end{array}$ (Syst. No. 3882) (J. SCHMIDT, SCHAIRER, GLATZ, *B.* **44**, 278). Semicarbazid gibt mit β-Äthoxy-crotonaldehyddiäthylacetal 5-Methyl-pyrazol-carbonsäure-(1)-amid (Syst. No. 3465) (VIGUIER, *C. r.* **153**, 1233; *A. ch.* [8] **28**, 506). Freies Semicarbazid ergibt beim Verschmelzen mit Diacetamid Acetylsemicarbazid; Semicarbazidhydrochlorid liefert beim Verschmelzen mit Diacetamid und entwässertem Kaliumacetat auf dem Wasserbade 3.5-Dimethyl-1.2.4-triazol und Hydrazindicarbonsäurediamid (BRUNNER, *B.* **47**, 2678; *M.* **36**, 528); reagiert analog mit Dibutyramid (MILLER, *M.* **36**, 933) und Dibenzamid (WOLCHOWE, *M.* **37**, 476). Beim Erhitzen von Semicarbazidhydrochlorid und Natriumacetat mit Anilin in Eisessig entsteht symm. Diphenylharnstoff (SONN, *B.* **47**, 2440). Semicarbazid liefert mit N-Phenyl-benzimidchlorid die Verbindung $C_6H_5 \cdot N:C(C_6H_5) \cdot NH \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2$ (Syst. No. 1611) (BUSCH, SCHNEIDER, *J. pr.* [2] **89**, 320). Liefert mit p-Nitrosoanilin die Verbindung $H_2N \cdot C_6H_4 \cdot N(OH) \cdot N:N \cdot CO \cdot NH_2$ (Syst. No. 2242) (O. FISCHER, *J. pr.* [2] **92**, 73)[1]). Gibt mit p-Toluoldiazoniumchlorid p-Toluolazo-semicarbazid (Syst. No. 2248) (DIMROTH, DE MONTMOLLIN, *B.* **43**, 2914). Cumaranone reagieren je nach ihrer Konstitution und den Versuchsbedingungen mit 1 Mol Semicarbazid unter Bildung des Semicarbazons oder mit 2 Mol Semicarbazid unter Öffnung des Sauerstoffringes (v. AUWERS, *B.* **47**, 3308; v. AU., MÜLLER, *B.* **50**, 1166; v. AU., AUFFENBERG, *B.* **52**, 93). Mit Diazotetrazol entsteht Diazotetrazolsemicarbazid $\begin{array}{l} N \text{——} N \\ N \text{—} NH \end{array} \!\!> C \cdot N:N \cdot NH \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2$ bezw. $\begin{array}{l} N \cdot NH \\ N \cdot NH \end{array} \!\!> C:N \cdot N:N \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2$ (Syst. No. 4110) (HOFMANN, HOCK, *B.* **44**, 2950).

Gasvolumetrische Bestimmung auf Grund der Entwicklung von Stickstoff bei der Reaktion mit Bromwasser, $KClO_3$, $KBrO_3$, KIO_3 oder KIO_4: DATTA, *Am. Soc.* **36**, 1014; DA., CHOUDHURY, *Am. Soc.* **38**, 2737.

Salze. Hydrofluorid. Schmilzt unterhalb 100° (Zers.); wird auch durch Wasser zersetzt (MICHAEL, *Am. Soc.* **41**, 415). — $CH_5ON_3 + HCl$. F: 175°; sehr wenig löslich in heißem absol. Alkohol (M.). — Chlorat. Versuche zur Darstellung: DATTA, CHOUDHURY, *Am. Soc.* **38**, 2736. — $CH_5ON_3 + HClO_4$. Explodiert beim Eintragen in ein auf 278° erhitztes Reagensrohr (DATTA, CHATTERJEE, *Soc.* **115**, 1010). — $2CH_5ON_3 + H_2SO_4$. F: 143° (M.). — $CH_5ON_3 + H_2SO_4$. Krystalle (aus Wasser). F: 145° (Zers.) (M.). — Formiat. Krystalle (aus Wasser). F: 128° (M.). — Acetat. Krystalle. F: 75° (unscharf); sehr leicht löslich in Alkohol und

---

[1]) Vgl. dazu nach dem Literatur-Schlußtermin des Ergänzungswerkes [1. I. 1920] BAMBERGER, *A.* **420**, 137.

Wasser (M.). — Chloracetat. Krystalle. F: 111—112°; sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol (M.). — Dichloracetat. F: 108°; sehr leicht löslich in Alkohol und Wasser (M.). — Trichloracetat. F: 154° (Zers.); sehr leicht löslich in Alkohol und Wasser (M.). — Oxalat. F: 133° (Zers.) (M.). — Saures Maleinat. Tafeln. F: 133° (Zers.) (M.). — Neutrales Maleinat. Tafeln. F: 100° (M.).

Aminodicyandiamidin $C_2H_7ON_5 = H_2N\cdot NH\cdot CO\cdot NH\cdot C(:NH)\cdot NH_2$ *(S. 100)*. *B.* Aus Dicyandiamid und 5 Mol Hydrazinhydrat bei 20—50°; Abscheidung als Benzaldehyd-Derivat (Syst. No. 632) (Stollé, Krauch, *J. pr.* [2] **88**, 312).

Semicarbazone.

a) Semicarbazone von Monooxoverbindungen.

Formaldehydsemicarbazon (?) $C_2H_5ON_3 = CH_2:N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$[1]). *B.* Bei der Einw. von salzsaurem Semicarbazid und Kaliumacetat in wäßrig-alkoholischer Lösung auf 1-Methyl-2-acetonyl-piperidin (Hess, Eichel, Uibrig, *B.* **50**, 363). — Krystalle (aus Wasser). F: 169° (Zers.). Schwer löslich in Wasser und Alkohol.

Acetaldehydsemicarbazon $C_3H_7ON_3 = CH_3\cdot CH:N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$ *(S. 101)*. F: 163°. Löst sich bei 17° in 33 Tln. Wasser (Michael, *Am. Soc.* **41**, 421).

Chloracetaldehydsemicarbazon $C_3H_6ON_3Cl = CH_2Cl\cdot CH:N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$ *(S. 101)*. Nadeln (aus Alkohol). F: 148° (Blaise, *Bl.* [4] **15**, 671). Wenig beständig.

Semicarbazidderivat des Chloralhydrats, Chloralsemicarbazid $C_3H_6O_2N_3Cl_3 = CCl_3\cdot CH(OH)\cdot NH\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$ *(S. 101)*. *B.* Aus Chloralhydrazin und Semicarbazid (Knöpfer, *M.* **32**, 768). — Zersetzt sich bei 90° unter Gelbfärbung.

Semicarbazidderivat des Bromalhydrats, Bromalsemicarbazid $C_3H_6O_2N_3Br_3 = CBr_3\cdot CH(OH)\cdot NH\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Aus Bromalhydrat und Semicarbazid in Wasser (Knöpfer, *M.* **37**, 360). — Nadeln. F: 87° (Zers.). — Geht beim Kochen mit Salzsäure in Glyoxylsäuresemicarbazon über.

Propionaldehydsemicarbazon $C_4H_9ON_3 = CH_3\cdot CH_2\cdot CH:N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$ *(S. 101)*. Öl (Harries, Oppenheim, *C.* **1916** II, 991). Vgl. indessen die Angaben des *Hptw.*

Acetonsemicarbazon $C_4H_9ON_3 = (CH_3)_2C:N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$ *(S. 101)*. F: 190—191° (Ciamician, Silber, *B.* **48**, 186; *R. A. L.* [5] **24** I, 95). Zeigt keine selektive Lichtabsorption (Henderson, Heilbron, *C.* **1914** I, 869; Hend., Hend., Heil., *B.* **47**, 880). — $C_4H_9ON_3 + HCl$. Pulver. F: 150—151°. An trockner Luft ziemlich beständig (Wilson, Heilbron, Sutherland, *Soc.* **105**, 2903).

Semicarbazon des α.α-Dichlor-acetons $C_4H_7ON_3Cl_2 = CHCl_2\cdot C(CH_3):N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$. F: 163° (Knöpfer, *M.* **32**, 765). Löslich in Alkalien und Kaliumacetatlösung. — Gibt beim Kochen mit Wasser oder verd. Alkohol Methylglyoxaldisemicarbazon, Dichloraceton und HCl, mit Phenylhydrazin in Alkohol oder Eisessig Methylglyoxalphenylosazon.

Semicarbazon des α.α.α-Trichlor-acetons $C_4H_6ON_3Cl_3 = CCl_3\cdot C(CH_3):N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$. Nadeln. F: 140° (Zers.) (Blaise, *C. r.* **155**, 1253; **156**, 1551; *Bl.* [4] **15**, 737; **17**, 428).

Butyraldehydsemicarbazon $C_5H_{11}ON_3 = CH_3\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH:N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$. Krystalle. F: ca. 77° (Harries, Oppenheim, *C.* **1916** II, 992), 95,5° (Blaise, *C. r.* **154**, 1088; *Bl.* [4] **15**, 666), 106° (Fournier, *Bl.* [4] **7**, 25). Leicht löslich in Wasser bei Zimmertemperatur (B.).

Methyläthylketon-semicarbazon $C_5H_{11}ON_3 = CH_3\cdot CH_2\cdot C(CH_3):N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$ *(S. 102)*. F: 139° (Michael, *Am. Soc.* **41**, 419), 148° (Robinson, *Soc.* **109**, 1044).

Semicarbazon des Chlormethyl-äthyl-ketons $C_5H_{10}ON_3Cl = CH_3\cdot CH_2\cdot C(CH_2Cl):N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$. F: 121° (Béhal, Detoeuf, *C. r.* **153**, 1230). — Bildet mit siedendem Wasser Propionylcarbinol-semicarbazon.

Semicarbazon des Methyl-[α-chlor-äthyl]-ketons $C_5H_{10}ON_3Cl = CH_3\cdot CHCl\cdot C(CH_3):N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$. Blättchen (aus Chloroform). F: 148°, bei langsamem Erhitzen 143—145° (Zers.) (Blaise, *Bl.* [4] **17**, 426; *C. r.* **156**, 1551); F: 127° (Béhal, Detoeuf, *C. r.* **153**, 1230). — Geht bei Behandlung mit siedendem Wasser (Bé., De.) oder kalter wäßr. K_2CO_3-Lösung (Bl.) in das Semicarbazon des Methyl-acetyl-carbinols über. Beim Erhitzen mit einer alkoh. Lösung von wasserfreiem Natriumacetat entsteht das Semicarbazon des Acetoin-acetats (Bl.).

Semicarbazon des Dichlormethyl-äthyl-ketons $C_5H_9ON_3Cl_2 = CH_3\cdot CH_2\cdot C(CHCl_2):N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$. Krystalle (aus Benzol). F: 142° (Blaise, *C. r.* **156**, 1551; *Bl.* [4] **17**, 427).

[1]) Vgl. dazu auch nach dem Literatur-Schlußtermin des Ergänzungswerkes [1. I. 1920] Hess, Wahl, *B.* **55**, 2019.

Semicarbazon des Chlormethyl-[α-chlor-äthyl]-ketons $C_5H_9ON_3Cl_2 = CH_3 \cdot CHCl \cdot C(CH_2Cl):N \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2$. Blättchen (aus Benzol). F: 114° (BLAISE, *C. r.* **156**, 794, 1551; *Bl.* [4] **17**, 428; BL., Priv.-Mitt.).

Isobutyraldehydsemicarbazon $C_5H_{11}ON_3 = (CH_3)_2CH \cdot CH:N \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2$ *(S. 103)*. F: 125—126° (WÖLLMER, *B.* **49**, 786), 121° (HARRIES, OPPENHEIM, *C.* **1916** II, 992).

Methylpropylketon-semicarbazon $C_6H_{13}ON_3 = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C(CH_3):N \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2$ *(S. 103)*. F: 110° (MICHAEL, *Am. Soc.* **41**, 419).

Semicarbazon des Chlormethyl-propyl-ketons $C_6H_{12}ON_3Cl = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C(CH_2Cl):N \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2$. Nadeln. F: 157° (BLAISE, *C. r.* **155**, 48; **156**, 1551; *Bl.* [4] **15**, 673; **17**, 427).

Diäthylketon-semicarbazon $C_6H_{13}ON_3 = (C_2H_5)_2C:N \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2$ *(S. 103)*. F: 138° (MICHAEL, *Am. Soc.* **41**, 417).

Methylisopropylketon-semicarbazon $C_6H_{13}ON_3 = (CH_3)_2CH \cdot C(CH_3):N \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2$ *(S. 103)*. F: 110° (KUTSCHEROW, Ж. **45**, 1653; *C.* **1914** I, 754; HENDERSON, HENDERSON, HEILBRON, *B.* **47**, 887), 112° (CIAMICIAN, SILBER, *B.* **43**, 947; *R. A. L.* [5] **19** I, 366; MICHAEL, *Am. Soc.* **41**, 416), 113° (FOURNIER, *Bl.* [4] **7**, 840), 114° (FAWORSKI, Ж. **44**, 1382; *J. pr.* [2] **88**, 684).

Semicarbazon des 2-Azido-2-methyl-butanons-(3) $C_6H_{12}ON_6 = (CH_3)_2C(N_3) \cdot C(CH_3):N \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2$. Nadeln (aus Benzol). F: 127°. Leicht löslich in Chloroform, heißem Benzol, schwer in Wasser und Petroläther (FORSTER, VAN GELDEREN, *Soc.* **99**, 243).

Trimethylacetaldehyd-semicarbazon $C_6H_{13}ON_3 = (CH_3)_3C \cdot CH:N \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2$ *(S. 103)*. F: 191° (RICHARD, *A. ch.* [8] **21**, 373).

n-Capronaldehyd-semicarbazon $C_7H_{15}ON_3 = CH_3 \cdot [CH_2]_4 \cdot CH:N \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2$ *(S. 103)*. F: 114,5—115,5° (SCHIMMEL & Co., Ber. April **1913**, 79).

Methylbutylketon-semicarbazon $C_7H_{15}ON_3 = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C(CH_3):N \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2$ *(S. 103)*. F: 118° (MICHAEL, *Am. Soc.* **41**, 416), 120—122° (KISHNER, *J. pr.* [2] **64**, 115).

Äthylpropylketon-semicarbazon $C_7H_{15}ON_3 = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C(C_2H_5):N \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2$ *(S. 103)*. Nadeln (aus Alkohol). F: 112° (PICKARD, KENYON, *Soc.* **103**, 1943), 111° (MICHAEL, *Am. Soc.* **41**, 417).

Semicarbazon des Äthyl-[γ-chlor-propyl]-ketons $C_7H_{14}ON_3Cl = CH_2Cl \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C(C_2H_5):N \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2$. Blättchen (aus Alkohol + Äthylacetat). F: 118° (WOHLGEMUTH, *C. r.* **159**, 81; *A. ch.* [9] **2**, 413). — Geht beim Erhitzen mit Pyridin und Alkohol in 3-Äthyl-tetrahydropyridazin-carbonsäure-(1)-amid (Syst. No. 3461) über (W., *A. ch.* [9] **2**, 459).

Äthylisopropylketon-semicarbazon $C_7H_{15}ON_3 = (CH_3)_2CH \cdot C(C_2H_5):N \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2$ *(S. 104)*. F: 80° (MICHAEL, *Am. Soc.* **41**, 417 Anm. 9), 95° (FOURNIER, *Bl.* [4] **7**, 840).

Methylisobutylketon-semicarbazon $C_7H_{15}ON_3 = (CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot C(CH_3):N \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2$ *(S. 104)*. F: 116° (MICHAEL, *Am. Soc.* **41**, 417), 129—130° (HENDERSON, HENDERSON, HEILBRON, *B.* **47**, 887), 132° (FOURNIER, *Bl.* [4] **7**, 838; LAW, *Soc.* **101**, 1547), 134° (L., *Soc.* **101**, 1020).

Dimethyläthylacetaldehyd-semicarbazon $C_7H_{15}ON_3 = CH_3 \cdot CH_2 \cdot C(CH_3)_2 \cdot CH:N \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2$ *(S. 104)*. Krystalle (aus Äther). F: 154—156° (FAWORSKI, SSAKARA, Ж. **50**, 58; *C.* **1923** III, 667).

Önantholsemicarbazon $C_8H_{17}ON_3 = CH_3 \cdot [CH_2]_5 \cdot CH:N \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2$ *(S. 104)*. Krystalle (aus Alkohol). F: 109° (HARRIES, OPPENHEIM, *C.* **1916** II, 992). Schwer löslich in Wasser, leicht in Aceton, Chloroform, Benzol.

Semicarbazon des Methyl-n-amyl-ketons $C_8H_{17}ON_3 = CH_3 \cdot [CH_2]_4 \cdot C(CH_3):N \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2$ *(S. 104)*. F: 122—123° (DAKIN, *Am.* **44**, 46), 123° (WALBAUM, HÜTHIG, *J. pr.* [2] **66**, 48; PICKARD, KENYON, *Soc.* **99**, 57), 127° (MICHAEL, *Am. Soc.* **41**, 417).

Äthylbutylketon-semicarbazon $C_8H_{17}ON_3 = CH_3 \cdot [CH_2]_3 \cdot C(C_2H_5):N \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2$. F: 99—100° (PICKARD, KENYON, *Soc.* **103**, 1936), 111° (MICHAEL, *Am. Soc.* **41**, 417).

Semicarbazon des Äthyl-[γ-chlor-butyl]-ketons $C_8H_{16}ON_3Cl = CH_3 \cdot CHCl \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C(C_2H_5):N \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2$. Blättchen (aus Alkohol). F: 129—129,5°. Schwer löslich in Alkohol, leicht in Chloroform (WOHLGEMUTH, *C. r.* **159**, 81; *A. ch.* [9] **2**, 412).

Semicarbazon des Äthyl-[γ-brom-butyl]-ketons $C_8H_{16}ON_3Br = CH_3 \cdot CHBr \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C(C_2H_5):N \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2$. Blättchen (aus Alkohol). F: 142° (Zers.), bei langsamem Erwärmen 112—120° (WOHLGEMUTH, *C. r.* **159**, 81; *A. ch.* [9] **2**, 415).

Dipropylketon-semicarbazon $C_8H_{17}ON_3 = (CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2)_2C:N \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2$ *(S. 104)*. Krystalle (aus Petroläther). F: 125° (LYNN, *Am. Soc.* **41**, 369), 132° (STAUDINGER, *B.* **44**, 528; DOURIS, *C. r.* **157**, 723), 133° (HENDERSON, HENDERSON, HEILBRON, *B.* **47**, 887), 134° (MICHAEL, *Am. Soc.* **41**, 418).

Propylisopropylketon-semicarbazon $C_8H_{17}ON_3$ = $(CH_3)_2CH\cdot C(:N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_3$ *(S. 104)*. Nadeln (aus Ligroin). F: 119° (MEERWEIN, *A.* **419**, 140; MICHAEL, *Am. Soc.* **41**, 418).

Äthylisobutylketon-semicarbazon $C_8H_{17}ON_3$ = $(CH_3)_2CH\cdot CH_2\cdot C(C_2H_5):N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$ *(S. 104)*. F: 129° (DOURIS, *C. r.* **157**, 57), 150° (FOURNIER, *Bl.* [4] **7**, 839), 152° (unscharf) (MICHAEL, *Am. Soc.* **41**, 418).

Methylisoamylketon-semicarbazon $C_8H_{17}ON_3$ = $(CH_3)_2CH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot C(CH_3):N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$ *(S. 105)*. Blättchen (aus Alkohol + Petroläther). F: 140—141° (FREYLON, *A. ch.* [8] **19**, 559).

Semicarbazon des α.α-Diäthyl-acetons $C_8H_{17}ON_3$ = $(C_2H_5)_2CH\cdot C(CH_3):N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$ *(S. 105)*. Der Schmelzpunkt 98° ist zu streichen; F: 133—134° (LÉVY, *Bl.* [4] **33**, 1660 Anm. 2), 134° (MICHAEL, *Am. Soc.* **41**, 417).

Semicarbazon des Äthyl-tert.-butyl-ketons $C_8H_{17}ON_3$ = $(CH_3)_3C\cdot C(C_2H_5):N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$ *(S. 105)*. Krystalle (aus Alkohol). F: 144°. Schwer löslich in Wasser (FAWORSKI, ASCHMARIN, Ж. **44**, 1374; *J. pr.* [2] **88**, 676).

Diisopropylketon-semicarbazon $C_8H_{17}ON_3$ = $[(CH_3)_2CH]_2C:N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$ *(S. 105)*. Nadeln (aus Benzol). F: 136—137° (SALKIND, Ж. **38**, 103; *C.* **1906** II, 315; MERESHKOWSKI, Ж. **45**, 1948; *C.* **1914** I, 1814), 142° (HENDERSON, HENDERSON, HEILBRON, *B.* **47**, 887), 143—144° (HALLER, BAUER, *C. r.* **150**, 662; *A. ch.* [8] **29**, 337), 152° (PICKARD, KENYON, *Soc.* **101**, 629), 153° (BLAISE, HERMAN, *A. ch.* [8] **20**, 182), 156—157° (UMNOWA, Ж. **42**, 1533; *C.* **1911** I, 1279), 157° (STAUDINGER, *B.* **44**, 529). Löslich in Äther, schwer löslich in Petroläther (H., B.).

Semicarbazon des Methyl-tert.-amyl-ketons $C_8H_{17}ON_3$ = $CH_3\cdot CH_2\cdot C(CH_3)_2\cdot C(CH_3):N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$. Nadeln (aus Ligroin). F: 136—138°. Leicht löslich in Alkohol und Chloroform (MEERWEIN, *A.* **396**, 256).

Octanalsemicarbazon, Caprylaldehydsemicarbazon $C_9H_{19}ON_3$ = $CH_3\cdot [CH_2]_6\cdot CH:N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$ *(S. 105)*. Krystalle (aus Alkohol). F: 98° (HARRIES, OPPENHEIM, *C.* **1916** II, 993). Leicht löslich in Benzol, Aceton, Chloroform, löslich in Alkohol.

Semicarbazon des Methyl-n-hexyl-ketons $C_9H_{19}ON_3$ = $CH_3\cdot [CH_2]_5\cdot C(CH_3):N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$ *(S. 105)*. F: 122° (FOURNIER, *Bl.* [4] **7**, 840), 122—123° (HENDERSON, HENDERSON, HEILBRON, *B.* **47**, 887), 123° (MICHAEL, *Am. Soc.* **41**, 417).

Semicarbazon des x-Chlor-octanons-(2) $C_9H_{18}ON_3Cl$ = $C_8H_{15}Cl:N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$. F: 133° (BÉHAL, DETOEUF, *C. r.* **153**, 1231).

Semicarbazon des Äthyl-n-amyl-ketons $C_9H_{19}ON_3$ = $CH_3\cdot [CH_2]_4\cdot C(C_2H_5):N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$ *(S. 105)*. Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 112° (bei langsamem Erwärmen) (PICKARD, KENYON, *Soc.* **103**, 1936).

Propylbutylketon-semicarbazon $C_9H_{19}ON_3$ = $CH_3\cdot [CH_2]_3\cdot C(CH_2\cdot CH_2\cdot CH_3):N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$ *(S. 105)*. F: 72° (MICHAEL, *Am. Soc.* **41**, 418).

Isopropylbutylketon-semicarbazon $C_9H_{19}ON_3$ = $(CH_3)_2CH\cdot C(:N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2)\cdot [CH_2]_3\cdot CH_3$. Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 111° (PICKARD, KENYON, *Soc.* **101**, 628), 110° bis 111° (WALLACH, *A.* **408**, 198).

Propylisobutylketon-semicarbazon $C_9H_{19}ON_3$ = $(CH_3)_2CH\cdot CH_2\cdot C(CH_2\cdot CH_2\cdot CH_3):N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$ *(S. 105)*. F: 123—124° (FOURNIER, *Bl.* [4] **7**, 839).

Methylisohexylketon-semicarbazon $C_9H_{19}ON_3$ = $(CH_3)_2CH\cdot [CH_2]_3\cdot C(CH_3):N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$ *(S. 105)*. Blättchen (aus Alkohol). F: 146° (GUERBET, *C.* **1912** II, 1099), 153—154° (WINDAUS, RESAU, *B.* **46**, 1247; BARBIER, LOCQUIN, *C. r.* **158**, 1556; *A. ch.* [9] **2**, 396), 155° (DE RESSÉGUIER, *Bl.* [4] **15**, 184), 157—158° (WALLACH, *A.* **381**, 86).

Semicarbazon des 2-Methyl-heptanals-(7) $C_9H_{19}ON_3$ = $(CH_3)_2CH\cdot [CH_2]_4\cdot CH:N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$. F: 135° (DE RESSÉGUIER, *Bl.* [4] **15**, 184).

Semicarbazon des 3-Methyl-heptanons-(5) $C_9H_{19}ON_3$ = $CH_3\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)\cdot CH_2\cdot C(C_2H_5):N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$ (vgl. *S. 105*). Nadeln (aus Alkohol). F: 96°. Löslich in Alkohol und Äther, fast unlöslich in Wasser (GUERBET, *C. r.* **150**, 184; *Bl.* [4] **7**, 211).

Isopropylisobutylketon-semicarbazon $C_9H_{19}ON_3$ = $(CH_3)_2CH\cdot CH_2\cdot C(:N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2)\cdot CH(CH_3)_2$. Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 142° (SERNAGIOTTO, *R. A. L.* [5] **28** I, 435).

Semicarbazon des Äthyl-tert.-amyl-ketons $C_9H_{19}ON_3$=$CH_3\cdot CH_2\cdot C(CH_3)_2\cdot C(C_2H_5):N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$. Nadeln (aus Ligroin). F: 98°. Leicht löslich in Alkohol, Äther und Chloroform (MEERWEIN, *A.* **396**, 252).

Semicarbazon des 3-Methyl-heptanons-(5) oder des 3.4-Dimethyl-hexanons-(2) $C_9H_{19}ON_3$ = $CH_3\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)\cdot CH_2\cdot C(C_2H_5):N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$ oder $CH_3\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)\cdot CH(CH_3)\cdot C(CH_3):N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$ (vgl. oben das Semicarbazon des 3-Methyl-heptanons-(5) und *Hptw. Bd. III, S. 105*). F: 125—130° (LAW, *Soc.* **101**, 1023).

Semicarbazon des 2.2.4-Trimethyl-pentanals-(5) (?) $C_9H_{19}ON_3 = (CH_3)_3C \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot CH:N \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2$(?). Krystalle (aus Ligroin). F: 108,5—109° (PRILESHAJEW, Ж. **42**, 1406; *C.* **1911** I, 1280).

Semicarbazon des Methyl-n-heptyl-ketons $C_{10}H_{21}ON_3 = CH_3 \cdot [CH_2]_6 \cdot C(CH_3):N \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2$ *(S. 105)*. Krystalle (aus Alkohol). F: 118—119° (DAKIN, *Am.* **44**, 46), 119° bis 120° (HALLER, LASSIEUR, *C. r.* **150**, 1018).

Semicarbazon des Äthyl-n-hexyl-ketons $C_{10}H_{21}ON_3 = CH_3 \cdot [CH_2]_5 \cdot C(C_2H_5):N \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2$. F: 111° (bei langsamem Erwärmen) (PICKARD, KENYON, *Soc.* **103**, 1936), 111° bis 112° (FOURNIER, *Bl.* [4] **7**, 840).

Semicarbazon des Propyl-n-amyl-ketons $C_{10}H_{21}ON_3 = CH_3 \cdot [CH_2]_4 \cdot C(CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3):N \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2$ *(S. 105)*. Schmilzt je nach der Darstellungsweise bei 67°, 77° oder 145° (MICHAEL, *Am. Soc.* **41**, 418).

Dibutylketon-semicarbazon $C_{10}H_{21}ON_3 = (CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2)_2C:N \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2$. Tafeln (aus Alkohol). F: 90° (PICKARD, KENYON, *Soc.* **101**, 629).

Semicarbazon des Propyl-isoamyl-ketons $C_{10}H_{21}ON_3 = (CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C(CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3):N \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2$. F: 107° (DOURIS, *C. r.* **157**, 56).

Semicarbazon des Propyl-g-amyl-ketons $C_{10}H_{21}ON_3 = C_5H_{11} \cdot C(CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3):N$ $NH \cdot CO \cdot NH_2$. Krystalle (aus verd. Methanol). F: 72° (FOURNIER, *Bl.* [4] **7**, 839).

Dihydrothujaketon-semicarbazon $C_{10}H_{21}ON_3 = (CH_3)_2CH \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C(CH_3):N \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2$. Krystalle (aus Methanol). F: 152—153° (WALLACH, *A.* **381**, 81).

Diisobutylketon-semicarbazon, „Valeronsemicarbazon" $C_{10}H_{21}ON_3 = [(CH_3)_2CH \cdot CH_2]_2C:N \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2$ *(S. 106)*. Nadeln (aus Ligroin). F: 105—106° (SKITA, RITTER, *B.* **43**, 3397), 106—107° (NEF, *A.* **318**, 169), 117° (FREYLON, *A. ch.* [8] **19**, 574), 119° (FOURNIER, *Bl.* [4] **7**, 840). Ziemlich löslich in Alkohol und Benzol, schwer in Ligroin, unlöslich in Wasser (FR.).

Semicarbazon des Methyl-n-octyl-ketons $C_{11}H_{23}ON_3 = CH_3 \cdot [CH_2]_7 \cdot C(CH_3):N \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2$. F: 119° (MICHAEL, *Am. Soc.* **41**, 417), 121,5° (PICKARD, KENYON, *Soc.* **99**, 57).

Semicarbazon des Äthyl-n-heptyl-ketons $C_{11}H_{23}ON_3 = CH_3 \cdot [CH_2]_6 \cdot C(C_2H_5):N \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2$. F: 100—101° (PICKARD, KENYON, *Soc.* **103**, 1936), 101° (MICHAEL, *Am. Soc.* **41**, 418).

Semicarbazon des 4.4-Dimethyl-octanons-(5) $C_{11}H_{23}ON_3 = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C(CH_3)_2 \cdot C(CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3):N \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2$. Nadeln (aus Petroläther). F: 104° (MEERWEIN, *A.* **419**, 143).

Semicarbazon des α-Methyl-α.α-dipropyl-acetons $C_{11}H_{23}ON_3 = (CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2)_2C(CH_3) \cdot C(CH_3):N \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2$. Ist von PARRY (*Soc.* **107**, 111) als Semicarbazon des 4.4-Dimethyl-octanons-(5) vom Schmelzpunkt 145° beschrieben worden (MEERWEIN, *A.* **419**, 139 Anm.). — Nadeln (aus Ligroin). F: 149—150° (M., *A.* **419**, 142).

Diisobutylacetaldehyd-semicarbazon $C_{11}H_{23}ON_3 = [(CH_3)_2CH \cdot CH_2]_2CH \cdot CH:N \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2$ *(S. 106)*. Nadeln (aus Alkohol + Ligroin). F: 139—140°. Leicht löslich in Alkohol, unlöslich in Ligroin (FREYLON, *A. ch.* [8] **20**, 108).

Semicarbazon des Methyl-n-nonyl-ketons $C_{12}H_{25}ON_3 = CH_3 \cdot [CH_2]_8 \cdot C(CH_3):N \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2$ *(S. 106)*. F: 116° (MICHAEL, *Am. Soc.* **41**, 417), 118° (HENDERSON, HENDERSON, HEILBRON, *B.* **47**, 887), 120°, nach dem Wiedererstarren 114° (HALLER, LASSIEUR, *C. r.* **150**, 1015), 122° (POWER, LEES, *Soc.* **81**, 1588), 122—122,5° (DAKIN, *Am.* **44**, 47), 122—124° (SALWAY, *Soc.* **111**, 409). Löslich in siedendem Alkohol, sehr wenig löslich in kaltem Alkohol (HA., LA.).

Semicarbazon des Äthyl-n-octyl-ketons $C_{12}H_{25}ON_3 = CH_3 \cdot [CH_2]_7 \cdot C(C_2H_5):N \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2$. F: 89° (PICKARD, KENYON, *Soc.* **103**, 1936).

Semicarbazon des Butyl-n-hexyl-ketons $C_{12}H_{25}ON_3 = CH_3 \cdot [CH_2]_5 \cdot C(:N \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2) \cdot [CH_2]_3 \cdot CH_3$. Krystalle (aus Äther). F: 64,5° (BYRTSCHENKO, Ж. **42**, 878; *C.* **1910** II, 1744).

Semicarbazon des 4-Acetyl-nonans $C_{12}H_{25}ON_3 = CH_3 \cdot [CH_2]_4 \cdot CH(CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3) \cdot C(CH_3):N \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2$. Nadeln (aus Alkohol). F: 152—153° (GUERBET, *C.* **1912** II, 1426).

Semicarbazon des α.α-Diisobutyl-acetons $C_{12}H_{25}ON_3 = [(CH_3)_2CH \cdot CH_2]_2CH \cdot C(CH_3): N \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2$. Krystalle (aus Äther + Ligroin). F: 139° (FREYLON, *A. ch.* [8] **20**, 96).

Semicarbazon des Methyl-n-decyl-ketons $C_{13}H_{27}ON_3 = CH_3 \cdot [CH_2]_9 \cdot C(CH_3):N \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2$. F: 122—123° (PICKARD, KENYON, *Soc.* **99**, 57).

Semicarbazon des Äthyl-n-nonyl-ketons $C_{13}H_{27}ON_3 = CH_3 \cdot [CH_2]_8 \cdot C(C_2H_5):N \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2$. F: 87° (bei langsamem Erwärmen) (PICKARD, KENYON, *Soc.* **103**, 1936).

Semicarbazon des 3-Methyl-5-äthyl-nonanons-(7) $C_{13}H_{27}ON_3 = CH_3\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)\cdot CH_2\cdot CH(C_2H_5)\cdot CH_2\cdot C(C_2H_5):N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$. Nadeln (aus Alkohol). F: 161—162° (GUERBET, *C. r.* **150**, 184, 980; *Bl.* [4] 7, 212, 634).

Semicarbazon des α-Methyl-α.α-dibutyl-acetons $C_{13}H_{27}ON_3 = (CH_3\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2)_2C(CH_3)\cdot C(CH_3):N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$. Nadeln (aus Ligroin). F: 108° (MEERWEIN, *A.* **419**, 147).

Semicarbazon des Methyl-n-undecyl-ketons $C_{14}H_{29}ON_3 = CH_3\cdot [CH_2]_{10}\cdot C(CH_3):N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$ *(S. 106)*. F: 121—122° (HALLER, LASSIEUR, *C. r.* **151**, 699), 126° (PICKARD, KENYON, *Soc.* **99**, 57).

Semicarbazon des Äthyl-n-decyl-ketons $C_{14}H_{29}ON_3 = CH_3\cdot [CH_2]_9\cdot C(C_2H_5):N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$. F: 90° (bei langsamem Erwärmen) (PICKARD, KENYON, *Soc.* **103**, 1936).

Hexahydropseudojonon-semicarbazon $C_{14}H_{29}ON_3 = (CH_3)_2CH\cdot [CH_2]_3\cdot CH(CH_3)\cdot [CH_2]_3\cdot C(CH_3):N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$. F: 95—96° (ISHIZAKA, *B.* **47**, 2455).

Semicarbazon des Äthyl-n-undecyl-ketons $C_{15}H_{31}ON_3 = CH_3\cdot [CH_2]_{10}\cdot C(C_2H_5):N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$ *(S. 107)*. F: 89° (bei langsamem Erwärmen) (PICKARD, KENYON, *Soc.* **103**, 1936).

Semicarbazon des Äthyl-n-dodecyl-ketons $C_{16}H_{33}ON_3 = CH_3\cdot [CH_2]_{11}\cdot C(C_2H_5):N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$. F: 90,5° (bei langsamem Erwärmen) (PICKARD, KENYON, *Soc.* **103**, 1936).

Semicarbazon des Äthyl-n-tridecyl-ketons $C_{17}H_{35}ON_3 = CH_3\cdot [CH_2]_{12}\cdot C(C_2H_5):N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$. F: 86° (bei langsamem Erwärmen) (PICKARD, KENYON, *Soc.* **103**, 1936).

Semicarbazon des 7-Methyl-pentadecanons-(9) $C_{17}H_{35}ON_3 = CH_3\cdot [CH_2]_5\cdot CH(CH_3)\cdot CH_2\cdot C(:N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2)\cdot [CH_2]_5\cdot CH_3$. Nadeln (aus Alkohol). F: 195—197° (korr.) (GUERBET, *C. r.* **150**, 980; *Bl.* [4] 7, 633).

Semicarbazon $C_{18}H_{37}ON_3$ **des Ketons** $C_{17}H_{34}O$ (vgl. Ergw. Bd. I, S. 373). Prismen oder Blättchen (aus Methanol). F: 66,5—67° (WILLSTÄTTER, SCHUPPLI, MAYER, *A.* **418**, 135; vgl. W., M., HÜNI, *A.* **378**, 124).

Semicarbazon des Äthyl-n-pentadecyl-ketons $C_{19}H_{39}ON_3 = CH_3\cdot [CH_2]_{14}\cdot C(C_2H_5):N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$. F: 76° (bei langsamem Erwärmen) (PICKARD, KENYON, *Soc.* **103**, 1936).

Semicarbazon des 10.10-Dimethyl-eikosanons-(11) (?) $C_{23}H_{47}ON_3 = CH_3\cdot [CH_2]_8\cdot C(CH_3)_2\cdot C(:N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2)\cdot [CH_2]_8\cdot CH_3$ (?). F: 225—227° (HALLER, LASSIEUR, *C. r.* **150**, 1017).

Semicarbazon des n-Octyl-cetyl-ketons $C_{26}H_{53}ON_3 = CH_3\cdot [CH_2]_{15}\cdot C(:N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2)\cdot [CH_2]_7\cdot CH_3$. F: 39—41° (BRIGL, *H.* **95**, 178).

Methylvinylketon-semicarbazon $C_5H_9ON_3 = CH_2:CH\cdot C(CH_3):N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$ *(vgl. Hptw. Bd. III, S. 107)*. F: 140—141° (Zers.) (KRAPIWIN, *C.* **1910** I, 1336).

Semicarbazon des 1- oder 2-Chlor-buten-(1)-als-(4) (?) $C_5H_8ON_3Cl = CHCl:CH\cdot CH_2\cdot CH:N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$ oder $CH_2:CCl\cdot CH_2\cdot CH:N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Durch Einw. von Semicarbazid-hydrochlorid auf 4-Äthoxy-buten-(3)-in-(1) in wäßr. Lösung (VIGUIER, *C. r.* **154**, 219; *A. ch.* [8] **28**, 521). — Nadeln (aus Alkohol oder Eisessig). F: ca. 165° (Zers.). Schwer löslich in den üblichen organischen Flüssigkeiten, unlöslich in Wasser.

Semicarbazon des α-Brom-crotonaldehyds $C_5H_8ON_3Br = CH_3\cdot CH:CBr\cdot CH:N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$. Nadeln (aus Alkohol). Zersetzt sich bei langsamem Erhitzen von 175° an, schmilzt auf MAQUENNEschem Block bei 228—230° (VIGUIER, *C. r.* **152**, 270; *A. ch.* [8] **28**, 466).

Methylpropenylketon-semicarbazon $C_6H_{11}ON_3 = CH_3\cdot CH:CH\cdot C(CH_3):N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$ *(S. 107)*. F: 142° (KRAPIWIN, *C.* **1910** I, 1336).

Tiglinaldehydsemicarbazon $C_6H_{11}ON_3 = CH_3\cdot CH:C(CH_3)\cdot CH:N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$. Krystalle (aus Alkohol). F: 225° (GRIGNARD, ABELMANN, *Bl.* [4] 7, 644).

Allylaceton-semicarbazon $C_7H_{13}ON_3 = CH_2:CH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot C(CH_3):N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$ *(S. 107)*. Blättchen (aus Wasser). F: 99—100° (AUWERS, MOOSBRUGGER, *A.* **387**, 179).

Semicarbazon des 2-Methyl-penten-(1)-ons-(3), Äthylisopropenylketon-semicarbazon $C_7H_{13}ON_3 = CH_2:C(CH_3)\cdot C(C_2H_5):N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$. Blättchen (aus verd. Alkohol). F: 158—159° (MANNICH, *Ar.* **255**, 270).

Semicarbazon des 2-Methyl-penten-(1)-ons-(4) (?) $C_7H_{13}ON_3 = CH_2:C(CH_3)\cdot CH_2\cdot C(CH_3):N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$ Nadeln (aus Methanol). F: 192° (v. BRAUN, *A.* **386**, 299).

Isopropylidenaceton-semicarbazon, Mesityloxydsemicarbazon $C_7H_{13}ON_3 = (CH_3)_2C:CH\cdot C(CH_3):N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$ *(S. 107)*. Tritt in zwei Formen auf. Die hochschmelzende (gewöhnliche) entsteht bei der Umsetzung von Mesityloxyd mit Semicarbazid, sowie aus der tiefschmelzenden durch kurzes Erhitzen auf 150—160° oder (in ca. 60%iger Ausbeute) durch vielstündiges Bestrahlen mit ultraviolettem Licht in Chloroform. Die tief-

schmelzende Form bildet sich in ca. 30%iger Ausbeute bei vielstündigem Bestrahlen der hochschmelzenden mit ultraviolettem Licht in Chloroform; die beiden Modifikationen werden durch Krystallisation aus Benzol getrennt, in welchem die hochschmelzende schwerer löslich ist (WILSON, HEILBRON, *Soc.* **103**, 379). — Die hochschmelzende Form schmilzt bei 164° (W., H.), ca. 160° (KRAPIWIN, *C.* **1910** I, 1336), die tiefschmelzende bei 133—134° (W., H.). Absorptionsspektrum der beiden Modifikationen in Alkohol: W., H. — Bei Hydrolyse liefern die beiden Formen Mesityloxyd, bei Destillation die Verbindung $C_7H_{13}ON_3$ (s. u.) (W., H.).

Verbindung $C_7H_{13}ON_3$ *(S. 107)*. *B.* Bei der Destillation auch der tiefschmelzenden Form des Mesityloxydsemicarbazons (WILSON, HEILBRON, *Soc.* **103**, 379). Absorptionsspektrum in Alkohol: W., H.

Semicarbazon des Hepten-(1)-ons-(5) $C_8H_{15}ON_3 = CH_2:CH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot C(C_2H_5):N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$ Plättchen (aus verd. Alkohol). F: 82—83° (korr.) (HELFERICH, *B.* **52**, 1810).

Isobutylidenaceton-semicarbazon $C_8H_{15}ON_3 = (CH_3)_2CH\cdot CH:CH\cdot C(CH_3):N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$. Tafeln (aus Methanol). F: 162—163° (KISHNER, Ж. **45**, 988; *C.* **1913** II, 2132).

Semicarbazon des 2.3-Dimethyl-penten-(2)-ons-(4) $C_8H_{15}ON_3 = (CH_3)_2C:C(CH_3)\cdot C(CH_3):N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$. F: 176—180° (teilweise Zersetzung) (KRAPIWIN, *C.* **1910** I, 1336).

Semicarbazon des 2-Methyl-hepten-(1 und 2)-ons-(6), Semicarbazon des gewöhnlichen Methylheptenons $C_9H_{17}ON_3 = (CH_3)_2C:CH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot C(CH_3):N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$ und $CH_2:C(CH_3)\cdot [CH_2]_3\cdot C(CH_3):N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$ *(S. 108)*. Krystalle (aus Wasser oder Benzol + Petroläther). F: ca. 135° (CUSMANO, *R. A. L.* [5] **24** II, 525; *G.* **46** I, 288).

Semicarbazon $C_9H_{17}ON_3$ **des Ketons** $C_8H_{14}O$ (Ergw. Bd. I, S. 386). F: 148—149° (KRAPIWIN, *C.* **1910** I, 1336).

Semicarbazon des 3-Äthyl-hepten-(3)-ons-(2) oder 4-Acetyl-heptens-(3) $C_{10}H_{19}ON_3 = CH_3\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH:C(C_2H_5)\cdot C(CH_3):N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$ oder $CH_3\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot C(:CH\cdot CH_2\cdot CH_3)\cdot C(CH_3):N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$. F: 157° (KRAPIWIN, *C.* **1910** I, 1336).

Dihydrophoronsemicarbazon $C_{10}H_{19}ON_3 = (CH_3)_2C:CH\cdot C(:N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2)\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)_2$. Nädelchen (aus Ligroin). F: 133—134° (PAAL, *B.* **45**, 2226).

Semicarbazon des 2.6-Dimethyl-octen-(1 und 2)-als-(8) $C_{11}H_{21}ON_3 = CH_2:C(CH_3)\cdot [CH_2]_3\cdot CH(CH_3)\cdot CH_2\cdot CH:N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$ und $(CH_3)_2C:CH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)\cdot CH_2\cdot CH:N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$.

a) **d-Citronellalsemicarbazon** *(S. 108)*. Vgl. dazu auch PRINS, *C.* **1917** II, 678; SCHIMMEL & Co., *Ber.* **1918**, 143. — Citronellalsemicarbazon liefert bei der Ozonisierung in Tetrachlorkohlenstoff ein amorphes Ozonid von der ungefähren Zusammensetzung $C_{11}H_{21}O_5N_3$, das bei der Spaltung mit siedendem Wasser das 1-Semicarbazon des 3-Methyl-octanon-(7)-als-(1) $CH_3\cdot CO\cdot [CH_2]_3\cdot CH(CH_3)\cdot CH_2\cdot CH:N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$ und das niedrigschmelzende Semicarbazon der 5-Oxo-2 (oder 3)-methyl-pentan-carbonsäure-(1) (Syst. No. 281) gibt (HARRIES, COMBERG, *A.* **410**, 52).

b) **l-Citronellalsemicarbazon.** Krystalle (aus Chloroform + Petroläther). F: 91—92° (SCHORGER, *J. ind. eng. Chem.* **5**, 972).

Semicarbazon $C_{11}H_{21}ON_3$ **des Ketons** $C_{10}H_{18}O$ (Ergw. Bd. I, S. 387 No. 3). Nadeln (aus Benzol). F: 149° (KRAPIWIN, *C.* **1910** I, 1336).

Tetrolaldehydsemicarbazon $C_5H_7ON_3 = CH_3\cdot C:C\cdot CH:N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Aus Tetrolaldehyddiäthylacetal und Semicarbazid-hydrochlorid in Wasser (VIGUIER, *C. r.* **152**, 1492; *A. ch.* [8] **28**, 494). — Krystalle (aus Alkohol). F: 158°. Sehr wenig löslich in Wasser, löslich in Alkohol. — Geht bei Einw. von verdünnter wäßriger Kalilauge in 5-Methyl-pyrazol-carbonsäure-(1)-amid (Syst. No. 3465) über.

Semicarbazon des α.α-Diallyl-acetons $C_{10}H_{17}ON_3 = (CH_2:CH\cdot CH_2)_2CH\cdot C(CH_3):N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$. Krystalle mit $^1/_2$ Mol H_2O (aus Petroläther). F: 95—96° (wasserhaltig), 108° (wasserfrei) (AUWERS, MOOSBRUGGER, *A.* **387**, 196).

Geranylaceton-semicarbazon, Dihydropseudojonon-semicarbazon $C_{14}H_{25}ON_3 = CH_2:C(CH_3)\cdot [CH_2]_3\cdot C(CH_3):CH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot C(CH_3):N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$ oder $(CH_3)_2C:CH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot C(CH_3):CH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot C(CH_3):N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$. Blättchen (aus Essigester + Ligroin oder aus Benzol + Petroläther). F: 86° (DUPONT, LABAUNE, *C.* **1911** II, 138), 95—96° (KERSCHBAUM, *B.* **46**, 1735), 97° (FORSTER, CARDWELL, *Soc.* **103**, 1345).

Doremonsemicarbazon $C_{16}H_{29}ON_3 = C_{15}H_{26}:N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$. Krystalle (aus Methanol). F: 124° (SEMMLER, JONAS, ROENISCH, *B.* **50**, 1829).

Farnesalsemicarbazon $C_{16}H_{27}ON_3 = CH_2:C(CH_3)\cdot [CH_2]_3\cdot C(CH_3):CH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot C(CH_3):CH\cdot CH:N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$ oder $(CH_3)_2C:CH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot C(CH_3):CH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot C(CH_3):CH\cdot CH:N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$. Blättchen (aus Essigester). F: 133—135° (KERSCHBAUM, *B.* **46**, 1734).

b) Semicarbazone von Polyoxo- und Oxyoxoverbindungen.

Methylglyoxal-disemicarbazon, Brenztraubensäurealdehyd-disemicarbazon $C_5H_{10}O_2N_6$ = $CH_3 \cdot C(:N \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2) \cdot CH:N \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2$ *(S. 110)*. *B.* Aus dem Semicarbazon des α.α-Dichlor-acetons beim Kochen mit Wasser oder verd. Alkohol (KNÖPFER, *M.* **32**, 766). Aus Methylglyoxalphenylosazon und essigsaurem Semicarbazid in Alkohol (K.). — Fast weißes Pulver. F: 254°. Fast unlöslich in Wasser und organischen Lösungsmitteln; löslich in heißer Kalilauge. — Gibt mit überschüssigem Phenylhydrazin in siedender alkoholisch-essigsaurer Lösung Methylglyoxalphenylosazon.

Äthylglyoxal-monosemicarbazon $C_5H_9O_2N_3$ = $CH_3 \cdot CH_2 \cdot C(CHO):N \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2$ oder $CH_3 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH:N \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2$. Krystalle (aus Wasser). F: 235—236° (Zers.) (DAKIN, DUDLEY, *Soc.* **105**, 2457).

Äthylglyoxal-disemicarbazon $C_6H_{12}O_2N_6$ = $CH_3 \cdot CH_2 \cdot C(:N \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2) \cdot CH:N \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2$. *B.* Aus Dichlormethyl-äthyl-keton und 3 Mol Semicarbazid in verd. Alkohol (BLAISE, *C. r.* **156**, 1551; *Bl.* [4] **17**, 427). — Schuppen (aus Eisessig). F: oberhalb 230°. Schwer löslich in Wasser, Alkohol, löslich in siedendem Eisessig.

Diacetyldisemicarbazon $C_6H_{12}O_2N_6$ = $CH_3 \cdot C(:N \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2) \cdot C(:N \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2) \cdot CH_3$ *(S. 111)*. *B.* Aus Methyl-[α.α-dichlor-äthyl]-keton und Semicarbazid in verd. Alkohol (BLAISE, *C. r.* **156**, 1551; *Bl.* [4] **17**, 428). — F: oberhalb 230°. Fast unlöslich in organischen Lösungsmitteln, ausgenommen in siedender Ameisensäure. — Farbt sich beim Kochen mit Salzsäure oder Ameisensäure rot.

Isopropylglyoxal-monosemicarbazon $C_6H_{11}O_2N_3$ = $(CH_3)_2CH \cdot CO \cdot CH:N \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2$ oder $(CH_3)_2CH \cdot C(CHO):N \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2$. Gelbliche Prismen (aus Wasser). F: 158° bis 159° (DAKIN, DUDLEY, *Soc.* **105**, 2459).

Isobutylglyoxal-monosemicarbazon $C_7H_{13}O_2N_3$ = $(CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH:N \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2$ oder $(CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot C(:N \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2) \cdot CHO$. Prismen (aus siedendem Wasser). F: 249—250° (DAKIN, DUDLEY, *J. biol. Chem.* **18**, 38). Schwer löslich in siedendem Alkohol, löslich in siedendem Wasser.

sek.-Butyl-glyoxalmonosemicarbazon $C_7H_{13}O_2N_3$ = $CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot CO \cdot CH:N \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2$ oder $CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot C(CHO):N \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2$. Wachsartige Masse, löslich in Wasser (DAKIN, DUDLEY, *Soc.* **105**, 2460).

Pimelinsäuredialdehyd-disemicarbazon $C_9H_{18}O_2N_6$ = $H_2N \cdot CO \cdot NH \cdot N:CH \cdot [CH_2]_5 \cdot CH:N \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2$. Krystalle (aus Alkohol). F: 183° (v. BRAUN, DANZIGER, *B.* **46**, 108).

Disemicarbazon des α.γ-Diacetyl-propans $C_9H_{18}O_2N_6$ = $H_2N \cdot CO \cdot NH \cdot N:C(CH_3) \cdot [CH_2]_3 \cdot C(CH_3):N \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2$. Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 215° (FARGHER, PERKIN, *Soc.* **105**, 1361; vgl. HARRIES, *B.* **47**, 789). Schwer löslich in Alkohol und kaltem Wasser.

Disemicarbazon des Octandions-(2.7) $C_{10}H_{20}O_2N_6$ = $CH_3 \cdot C(:N \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2) \cdot [CH_2]_4 \cdot C(:N \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2) \cdot CH_3$ *(S. 112)*. Krystalle (aus Eisessig). F: 222° (MEERWEIN, *A.* **405**, 159), 224—225° (v. AUWERS, LANGE, *A.* **409**, 153). Zuweilen wird eine Form vom Schmelzpunkt 260° erhalten, die bei längerem Liegen im Exsiccator in die tiefschmelzende Form übergeht (M.).

Disemicarbazon des γ-Isobutyryl-butyraldehyds $C_{10}H_{20}O_2N_6$ = $(CH_3)_2CH \cdot C(:N \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2) \cdot [CH_2]_3 \cdot CH:N \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2$. F: 214° (Zers.) (MEERWEIN, *A.* **405**, 160).

Disemicarbazon des 4-Methyl-heptandions-(2.6) $C_{10}H_{20}O_2N_6$ = $H_2N \cdot CO \cdot NH \cdot N:C(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2 \cdot C(CH_3):N \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2$. Krystallwarzen. F: 199°. Sehr wenig löslich in Wasser und Alkohol (BAEYER, PICCARD, *A.* **384**, 223).

1-Semicarbazon des 3-Methyl-octanon-(7)-als-(1) $C_{10}H_{19}O_2N_3$ = $CH_3 \cdot CO \cdot [CH_2]_3 \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CH:N \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2$. *B.* Aus Citronellalsemicarbazon bei der Ozonisierung in CCl_4 und nachfolgender Spaltung des Reaktionsproduktes mit heißem Wasser (HARRIES, COMBERG, *A.* **410**, 53). — Gelbliche Nädelchen (aus Methanol). F: 185°.

Disemicarbazon des 4-Methyl-4-isopropyl-octandions-(2.7) $C_{14}H_{28}O_2N_6$ = $H_2N \cdot CO \cdot NH \cdot N:C(CH_3) \cdot CH_2 \cdot C(CH_3)[CH(CH_3)_2] \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C(CH_3):N \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2$. F: 202° (LEBEDEW, Ж. **45**, 1305; *C.* **1914** I, 1405). Unlöslich in Wasser, Alkohol und Äther.

Disemicarbazon des Tridecandions-(2.12) $C_{15}H_{30}O_2N_6$ = $H_2N \cdot CO \cdot NH \cdot N:C(CH_3) \cdot [CH_2]_9 \cdot C(CH_3):N \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2$. Krystalle (aus Methanol). F: 184° (v. BRAUN, *B.* **46**, 1791).

Maleindialdehyd-disemicarbazon $C_6H_{10}O_2N_6$ = $H_2N \cdot CO \cdot NH \cdot N:CH \cdot CH:CH \cdot CH:N \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2$. Bräunlichgelbe Krystalle (aus heißem Wasser). Zersetzt sich bei 246—247° (korr.) (WOHL, MYLO, *B.* **45**, 1756). Unlöslich bezw. sehr wenig löslich in Wasser und organischen Lösungsmitteln. Wird von warmem Eisessig unter weitgehender Zersetzung gelöst.

Disemicarbazon des 4-Methyl-hepten-(3)-dions-(2.6) $C_{10}H_{18}O_2N_6$ = $CH_3 \cdot C(:N \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2) \cdot CH_2 \cdot C(CH_3):CH \cdot C(CH_3):N \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2$. Prismen. F: 210—210,5°. Sehr wenig löslich in Wasser und Alkohol (BAEYER, PICCARD, *A.* **384**, 221).

Disemicarbazon des 4-Methyl-4-isopropenyl-octandions-(2.7) $C_{14}H_{26}O_2N_6$ = $H_2N\cdot CO\cdot NH\cdot N:C(CH_3)\cdot CH_2\cdot C(CH_3)[C(CH_3):CH_2]\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot C(CH_3):N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$. F: 228°. Schwer löslich in den üblichen Lösungsmitteln (LEBEDEW, Ж. **45**, 1305; *C.* **1914** I, 1405).

Diisonitrosoaceton-semicarbazon $C_4H_7O_3N_5$ = $(HO\cdot N:CH)_2C:N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$. Nadeln (aus verd. Methanol). F: 224° (DEY, *Soc.* **105**, 1046). Sehr wenig löslich in Alkohol, Benzol, Chloroform, löslich in siedendem Eisessig und Pyridin. Die Lösung in verd. Alkalien ist gelb. Reduziert ammoniakalische $AgNO_3$-Lösung. Gibt mit verd. $FeSO_4$-Lösung einen blauschwarzen Niederschlag.

Monosemicarbazon des 3-Brom-butanon-(2)-dials-(1.4) bezw. **Bromoxymalein-dialdehyds** $C_5H_6O_3N_3Br$ = $C_4H_3O_2Br:N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$. Nadeln. Zersetzt sich, ohne zu schmelzen, bei 198° (CHAVANNE, *C. r.* **153**, 188). Sehr wenig löslich.

Disemicarbazon des Diacetyldiazomethans, Disemicarbazon des „Anhydrids des Diazoacetylacetons"[1]) $C_7H_{12}O_2N_8$ = $H_2N\cdot CO\cdot NH\cdot N:C(CH_3)\cdot CN_2\cdot C(CH_3):N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$ oder nebenstehende Formel. Nadeln (aus Wasser). F: 268° (Zers.) (WOLFF, *A.* **325**, 162). Sehr wenig löslich in Wasser, Alkohol, Äther. Löst sich in konz. Salzsäure und in Natronlauge und wird aus diesen Lösungen durch Wasser bezw. durch Kohlensaure ausgefallt.

$$\begin{array}{l} N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2 \\ N \quad C\cdot CH_3 \\ N-C\cdot C(CH_3):N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2 \end{array}$$

Trisemicarbazon des Undecantrions-(2.6.10) $C_{14}H_{27}O_3N_9$ = $H_2N\cdot CO\cdot NH\cdot N:C(CH_3)\cdot [CH_2]_3\cdot C(:N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2)\cdot [CH_2]_3\cdot C(CH_3):N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$. (Wurde nicht ganz rein erhalten.) Weiße, undeutlich krystallinische Masse (aus verd. Alkohol). F: 205—206° (HARRIES, *A.* **406**, 213).

Semicarbazon des Isocapronyloxy-acetons $C_{10}H_{19}O_3N_3$ = $(CH_3)_2CH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot CH_2\cdot C(:N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2)\cdot CH_3$. Krystalle (aus Äther + Petroläther). F: 70—71° (FREYLON, *A. ch.* [8] **20**, 71 Anm.).

Semicarbazon des Diisobutylessigsäure-acetolesters $C_{14}H_{27}O_3N_3$ = $[(CH_3)_2CH\cdot CH_2]_2CH\cdot CO_2\cdot CH_2\cdot C(:N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2)\cdot CH_3$. Krystalle (aus Petroläther + Alkohol). F: 119° bis 120° (FREYLON, *A. ch.* [8] **20**, 70).

Propionylcarbinol-semicarbazon $C_5H_{11}O_2N_3$ = $CH_3\cdot CH_2\cdot C(CH_2\cdot OH):N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$ *(S. 113)*. *B.* Beim Kochen des Semicarbazons des Chlormethyl-äthyl-ketons mit Wasser (BÉHAL, DETOEUF, *C. r.* **153**, 1230). — F: 136—138°.

Semicarbazon des [Isobutyloxy-methyl]-äthyl-ketons $C_9H_{19}O_2N_3$ = $H_2N\cdot CO\cdot NH\cdot N:C(C_2H_5)\cdot CH_2\cdot O\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)_2$. Krystallines Pulver (aus kaltem verd. Alkohol). F: 72° (BLAISE, PICARD, *C. r.* **152**, 269; *A. ch.* [8] **26**, 266). Löslich in Äther, sehr wenig löslich in Petroläther.

Methylacetylcarbinol-semicarbazon, Acetoinsemicarbazon $C_5H_{11}O_2N_3$ = $CH_3\cdot CH(OH)\cdot C(CH_3):N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$ *(S. 114)*. *B.* Durch Einw. von siedendem Wasser (BÉHAL, DETOEUF, *C. r.* **153**, 1230) oder von kalter wäßr. K_2CO_3-Lösung (BLAISE, *C. r.* **156**, 1551; *Bl.* [4] **17**, 426) auf das Semicarbazon des Methyl-[α-chlor-äthyl]-ketons (S. 48). — Krystalle (aus Alkohol oder Wasser). F: 202° (BL.), 185° (BÉ., D.). Schwer löslich in siedendem Alkohol (BL.).

Semicarbazon des Acetoin-acetats $C_7H_{13}O_3N_3$ = $CH_3\cdot CO\cdot O\cdot CH(CH_3)\cdot C(CH_3):N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$ *(S. 114)*. *B.* Aus dem Semicarbazon des Methyl-[α-chlor-äthyl]-ketons beim Kochen mit Natriumacetat in Alkohol (BLAISE, *C. r.* **156**, 1551; *Bl.* [4] **17**, 427). — Blättchen (aus Alkohol). F: 161°. Leicht löslich in warmem Alkohol.

Methylpropionylcarbinol-semicarbazon $C_6H_{13}O_2N_3$ = $CH_3\cdot CH(OH)\cdot C(C_2H_5):N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$. Krystalle. F: 201° (GAUTHIER, *C. r.* **152**, 1101).

Semicarbazon des Dimethyl-acetyl-carbinols (Semicarbazon des γ-Oxy-β-oxo-γ-methyl-butans) $C_6H_{13}O_2N_3$ = $(CH_3)_2C(OH)\cdot C(CH_3):N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$ *(S. 114)*. Blättchen (aus Alkohol). F: 165° (FAWORSKI, WANSCHEIDT, Ж. **44**, 1361; *J. pr.* [2] **88**, 662). Leicht löslich in Wasser, unlöslich in Äther und Ligroin.

Semicarbazon des Äthoxymethyl-isopropyl-ketons $C_8H_{17}O_2N_3$ = $(CH_3)_2CH\cdot C(:N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2)\cdot CH_2\cdot O\cdot C_2H_5$. F: 128—129,5° (SOMMELET, *Bl.* [4] **9**, 37).

Semicarbazon des Äthoxymethyl-butyl-ketons $C_9H_{19}O_2N_3$ = $C_2H_5\cdot O\cdot CH_2\cdot C(:N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2)\cdot [CH_2]_3\cdot CH_3$. Fettige Schuppen (aus wäßr. Alkohol). F: 99° (BLAISE, PICARD, *A. ch.* [8] **25**, 263). Leicht löslich in Alkohol, Benzol, Essigester, schwer in Äther.

[1]) Zur Konstitution vgl. die nach dem Literatur-Schlußtermin des Ergänzungswerkes [1. I. 1920] veröffentlichte Arbeit von STAUDINGER (*Helv.* **4**, 239).

Semicarbazon des Methyl-äthyl-acetyl-carbinols $C_7H_{15}O_2N_3$ = $CH_3 \cdot CH_2 \cdot C(OH)(CH_3) \cdot C(CH_3):N \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2$. Krystalle (aus Wasser). F: 150° (DIELS, JOHLIN, *B.* **44**, 407). Unlöslich in Äther und Petroläther, schwer löslich in Äther und Chloroform, leicht in Methanol und siedendem Wasser.

Semicarbazon des Isopropyl-propionyl-carbinols $C_8H_{17}O_2N_3$ = $(CH_3)_2CH \cdot CH(OH) \cdot C(C_2H_5):N \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2$. F: 90° (GAUTHIER, *C. r.* **152**, 1102).

Semicarbazon des [α-Oxy-äthyl]-tert.-butyl-ketons $C_8H_{17}O_2N_3$ = $(CH_3)_3C \cdot C(:N \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2) \cdot CH(OH) \cdot CH_3$. Das rohe Semicarbazon schmilzt unscharf; krystallisiert man es aus Methanol oder Alkohol, so erhält man ein Semicarbazon vom Schmelzpunkt 98—100°; aus Benzol scheidet sich ein Semicarbazon vom Schmelzpunkt 135° aus. Ein Gemisch der beiden Formen geht bei 80° allmählich in die hochschmelzende Form über (FAWORSKI, Ж. **44**, 1377; *J. pr.* [2] **88**, 679).

Semicarbazon des Dimethyl-isobutyryl-carbinols $C_8H_{17}O_2N_3$ = $(CH_3)_2C(OH) \cdot C(:N \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2) \cdot CH(CH_3)_2$. Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 196° (FAWORSKI, Ж. **44**, 1347; *J. pr.* [2] **88**, 648).

Semicarbazon des Oxymethyl-isohexyl-ketons $C_9H_{19}O_2N_3$ = $(CH_3)_2CH \cdot [CH_2]_3 \cdot C(:N \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2) \cdot CH_2 \cdot OH$. Krystalle (aus Methanol). F: 171° (WALLACH, *A.* **408**, 193).

Semicarbazon des Dimethyl-isovaleryl-carbinols $C_9H_{19}O_2N_3$ = $(CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot C(:N \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2) \cdot C(OH)(CH_3)_2$. F: 126° (FAWORSKI, Ж. **44**, 1386; *J. pr.* [2] **88**, 688).

Semicarbazon des 2.6-Dimethyl-octanol-(2)-ons-(3) $C_{11}H_{23}O_2N_3$ = $(CH_3)_2C(OH) \cdot C(:N \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CH_3$. Krystalle (aus Methanol oder Benzol). F: 125—126° (KISHNER, Ж. **43**, 957; *C.* **1911** II, 1925). $[\alpha]_D$: +2,20° (in Methanol; c = 4), +1,78° (in Methanol; c = 6).

Mesoweinsäuredialdehyd-disemicarbazon, „Weinsäuredialdehyd-disemicarbazon" $C_6H_{12}O_4N_6$ = $H_2N \cdot CO \cdot NH \cdot N:CH \cdot CH(OH) \cdot CH(OH) \cdot CH:N \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2$. Krystalle (aus Wasser). F: 227,5° (korr., Zers.) (WOHL, MYLO, *B.* **45**, 346). Sehr wenig löslich in organischen Lösungsmitteln; ist in Eisessig langsam löslich (unter Zers.?).

c) Semicarbazid-Derivate von Carbonsäuren.

Acetylsemicarbazid $C_3H_7O_2N_3$ = $CH_3 \cdot CO \cdot NH \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2$ *(S. 115)*. *B.* Beim Erwärmen von Diacetamid mit Semicarbazid auf dem Wasserbade (BRUNNER, *M.* **36**, 528). Beim Erwärmen von Acethydroxamsäure mit Semicarbazid in Wasser (RUPE, FIEDLER, *J. pr.* [2] **84**, 816). Aus essigsaurem Semicarbazid und Cyclohexanol-(2)-on-(1) (WILLSTÄTTER, SONNENFELD, *B.* **46**, 2958).

Crotonylsemicarbazid $C_5H_9O_2N_3$ = $CH_3 \cdot CH:CH \cdot CO \cdot NH \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2$. *B.* Aus salzsaurem Crotonsäurehydrazid und KOCN in Wasser (MUCKERMANN, *J. pr.* [2] **84**, 284). — Prismen. F: 171°. Sehr leicht löslich in Wasser, weniger in Alkohol und Äther.

Hydrazindicarbonsäure-methylester-amid, Semicarbazidcarbonsäure-methylester $C_3H_7O_3N_3$ = $H_2N \cdot CO \cdot NH \cdot NH \cdot CO_2 \cdot CH_3$. *B.* Aus salzsaurem Hydrazincarbonsäuremethylester und KOCN in Wasser unter Eiskuhlung (DIELS, FRITZSCHE, *B.* **44**, 3024). — Krystalle (aus absol. Alkohol). F: 169—170°. Leicht löslich in Wasser und Methanol, schwer in siedendem absol. Alkohol, unlöslich in Äther.

Hydrazindicarbonsäure-diamid, Hydrazodicarbonamid $C_2H_6O_2N_4$ = $H_2N \cdot CO \cdot NH \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2$ *(S. 116)*. *B.* Aus Semicarbazid-hydrochlorid und NaOBr in Wasser unter Kühlung (STOLLÉ, *B.* **46**, 260; vgl. LINCH, *Soc.* **101**, 1756). Aus Semicarbazid und $NaNO_2$ in essigsaurer Lösung unter starker Kühlung (HOFMANN, HOCK, KIRMREUTHER, *A.* **380**, 146). Hydrazodicarbonamid entsteht als Nebenprodukt aus Semicarbazid bei Einw. von Diacetamid (BRUNNER, *B.* **47**, 2677; *M.* **36**, 524), Dibutyramid (MILLER, *M.* **36**, 934) oder Dibenzamid (WOLCHOWE, *M.* **37**, 476). — Krystalle (aus Wasser). F: 246—258° (Zers.) (BR.), 253° (Zers.) (W.), 266° (L.; vgl. ST.).

Diacetylhydrazodicarbonamid $C_6H_{10}O_4N_4$ = $CH_3 \cdot CO \cdot NH \cdot CO \cdot NH \cdot NH \cdot CO \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Durch Acetylieren von Hydrazodicarbonamid (LINCH, *Soc.* **101**, 1758). Aus Acetylharnstoff und NaOBr unter Kühlung (L.). — Krystalle (aus Wasser). Schmilzt oberhalb 300°.

Sonstige Hydrazinderivate der Kohlensäure.

Acetonazocyanid $C_4H_5ON_3$ = $CH_3 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot N:N \cdot CN$ bezw. $CH_3 \cdot CO \cdot CH:N \cdot NH \cdot CN$. Wurde nicht analysiert. *B.* Das Kaliumsalz entsteht bei Einw. von KCN auf eine wäßr. Lösung von Diazoaceton oder eine alkal. Lösung von Diacetyldiazomethan (Ergw. Bd. I, S. 414) (WOLFF, *A.* **394**, 41). — Hellgelbes, leicht zersetzliches Öl. Löslich in Alkohol und Äther, weniger löslich in Wasser; löslich in Sodalösung.

Semicarbazon des Acetonazocyanids $C_5H_8ON_6 = CH_3\cdot C(:N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2)\cdot CH_2\cdot N:N\cdot CN$ bezw. $CH_3\cdot C(:N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2)\cdot CH:N\cdot NH\cdot CN$. Gelbes Krystallpulver. F: ca. 210° (Zers.) bei raschem Erhitzen (WOLFF, *A.* **394**, 41). Sehr wenig löslich in den gebräuchlichen Lösungsmitteln; löslich in konz. Salzsäure mit roter Farbe. Aus der Lösung in Soda wird durch H_2S eine krystalline schwefelhaltige Verbindung gefällt, die sich bei 245° zersetzt.

Kohlensäure-amidin-hydrazid, Aminoguanidin $CH_6N_4 = H_2N\cdot NH\cdot C(:NH)\cdot NH_2$ *(S. 117). Darst.* 100 g Kalkstickstoff (50% Calciumcyanamid enthaltend) werden mit 400 cm³ Wasser und 65 g Hydrazinsulfat unter anfänglicher Eiskühlung 12 Stdn. vermahlen; aus dem mit Salpetersäure neutralisierten Filtrat scheidet sich beim Einengen Aminoguanidinnitrat aus; Ausbeute ca. 40 g (HOFMANN, EHRHART, *B.* **44**, 2713; vgl. auch PELLIZZARI, GAITER, *G.* **44** II, 73). — Das Hydrochlorid liefert mit etwas mehr als 1 Mol KOH beim langsamen Eindunsten der wäßr. Lösung unter Zutritt von Luftsauerstoff 3.6-Diamino-1.2.4.5-tetrazin (Syst. No. 4132) (PONZIO, GASTALDI, *G.* **43** II, 132); die gleiche Verbindung entsteht auch beim Erwärmen eines innigen Gemisches von Aminoguanidinhydrochlorid mit Natriumbicarbonat auf dem Wasserbade unter Luftzutritt (P., GAI., *G.* **45** I, 181). Aminoguanidinbicarbonat spaltet bei Einw. von NaOBr-Lösung 2 Atome Stickstoff ab (v. CORDIER, *M.* **35**, 34). Das Nitrat gibt mit einem mäßigen Überschuß von $NaNO_2$ Guanyl-diazoguanyltetrazen (S. 60) (HOFMANN, ROTH, *B.* **43**, 683; H., HOCK, KIRMREUTHER, *A.* **380**, 134); die gleiche Verbindung entsteht beim Einleiten von Stickoxyden in eine ammoniakalische Aminoguanidinnitrat-Lösung (H., HOCK, ROTH, *B.* **43**, 1088). Beim Leiten von Stickoxyden zu Aminoguanidinnitrat unter Alkohol entsteht Carbamidimidazidnitrat (H., H., K., *A.* **380**, 135). Wenn eine wäßr. Lösung des Nitrats unter Vermeidung von starker Erwärmung abwechselnd mit $NaNO_2$ und Essigsäure im Überschuß versetzt wird, entsteht eine gelbe amorphe Verbindung $C_2H_8ON_{10}$, die bei gelindem Erhitzen verpufft (THIELE, *A.* **270**, 48); mit $NaNO_2$, Essigsäure und Natriumacetat gibt die wäßr. Aminoguanidinnitrat-Lösung nach HOFMANN, HOCK (*B.* **43**, 1867) das Natriumsalz der Verbindung

N——C·N:N·NH·C——N
N·NH·N   N·NH·N

(Syst. No. 4185). Aminoguanidin wird in verdünnter wäßriger Lösung durch Phosphorwolframsäure gefällt (SUIDA, *H.* **68**, 388). — $CH_6N_4 + HBr$. Nadeln (aus Wasser). F: 149° (Zers.). Leicht, doch bedeutend weniger löslich in Wasser als das Hydrochlorid; schwer löslich in kaltem, leicht in warmem Alkohol (PELLIZZARI, GAITER). — $CH_6N_4 + HBr + AuBr_3$ (GUTBIER, HUBER, *Z. anorg. Ch.* **85**, 374). Rubinrote Blättchen und Prismen. Zersetzt sich beim Umkrystallisieren aus Alkohol. — $2CH_6N_4 + 2HBr + TeBr_4$. Carminrote Krystalle (G., FLURY, *Z. anorg. Ch.* **86**, 183). — $CH_6N_4 + HCl + PdCl_2$. Rotbraune Krystalle, die sich nach einiger Zeit zersetzen (G., FELLNER, *Z. anorg. Ch.* **95**, 174).

Kohlensäuredihydrazid, Carbohydrazid $CH_6ON_4 = H_2N\cdot NH\cdot CO\cdot NH\cdot NH_2$ *(S. 121). B.* Beim Erhitzen von hydrazincarbonsaurem Hydrazin auf 140° (STOLLÉ, HOFMANN, *B.* **37**, 4523; vgl. FICHTER, BECKER, *B.* **44**, 3484).

Hydrazindicarbonsäure-dihydrazid, Hydrazodicarbonhydrazid $C_2H_8O_2N_6 = H_2N\cdot NH\cdot CO\cdot NH\cdot NH\cdot CO\cdot NH\cdot NH_2$. *B.* Aus 1 Mol Hydrazin-dicarbonsäurediäthylester und 4 Mol Hydrazinhydrat bei 70° (STOLLÉ, *B.* **43**, 2469). — Prismen (aus Wasser); kann mit 1 Mol Wasser krystallisieren. F: 196°. Leicht löslich in heißem, schwerer in kaltem Wasser, kaum löslich in Alkohol. Reduziert ammoniakalische $AgNO_3$-Lösung in der Kälte, FEHLINGsche Lösung in der Wärme. Das salzsaure Salz gibt mit $NaNO_2$ Hydrazindicarbonsäurediazid. — $C_2H_8O_2N_6 + 2HCl$. Prismen (aus Wasser). Zersetzt sich bei ca. 203°; sehr leicht löslich in Wasser mit saurer Reaktion, sehr wenig in heißem Alkohol. — $C_2H_8O_2N_6 + H_2SO_4 + H_2O$. Prismen (aus heißem Wasser). Zersetzt sich bei 210°. Ziemlich schwer löslich in Wasser. Ist außergewöhnlich stark lichtbrechend.

N.N'-Diamino-guanidin $CH_7N_5 = H_2N\cdot NH\cdot C(:NH)\cdot NH\cdot NH_2$ *(S. 122). B.* Das Hydrobromid entsteht aus Bromcyan und Hydrazinhydrat in Äther unter schwacher Kühlung (PELLIZZARI, GAITER, *G.* **44** II, 75). — Das Hydrobromid liefert mit Ameisensäure bei 100° 3.4-Diamino-1.2.4-triazol (GAITER, *G.* **45** I, 457). — $CH_7N_5 + HBr$. F: 162—163° (Zers.) (P., G.; P., Priv.-Mitt.). — $CH_7N_5 + HNO_3$. Prismen. F: 143°. Sehr leicht löslich in Wasser, weniger in Alkohol (P., G.).

N.N'.N''-Triamino-guanidin $CH_8N_6 = H_2N\cdot N:C(NH\cdot NH_2)_2$ *(S. 122). B.* Die Salze entstehen durch Kochen der konzentrierten wäßrigen oder alkoh. Lösungen der Salze des Guanidins, Aminoguanidins oder Diaminoguanidins mit 3, 2 bezw. 1 Mol Hydrazinhydrat (PELLIZZARI, GAITER, *G.* **44** II, 79). — $CH_8N_6 + HCl$. Trübe Prismen (aus Wasser), durchsichtige Nadeln (aus Alkohol). F: 231° (Zers.). Sehr wenig löslich in Alkohol. — $CH_8N_6 + HBr$. Nadeln (aus Wasser). F: 232° (Zers.). Leicht löslich in warmem, schwer in kaltem Wasser, sehr wenig in Alkohol. — $CH_8N_6 + HNO_3$. Nadeln (aus Wasser). F: 216° (Zers.). Leicht löslich in warmem, weniger in kaltem Wasser, sehr wenig in Alkohol.

Pikrat $CH_8N_6 + C_6H_3O_7N_3$. F: 171° (P., G., *G.* **44** II, 85).

Kohlensäurederivate des Diimids und weiterer anorganischer Zweistickstoff-verbindungen.

Azodicarbonsäure $C_2H_2O_4N_2 = HO_2C\cdot N:N\cdot CO_2H$ *(S. 122)*. Ultraviolettes Absorptionsspektrum des in Kalilauge gelösten Kaliumsalzes: HANTZSCH, LIFSCHITZ, *B.* **45**, 3021. — Bei der Zersetzung mit verd. Schwefelsäure treten CO_2, Hydrazin, Stickstoff und Stickstoffwasserstoffsäure auf (ANGELI, *R. A. L.* [5] **19** II, 34).

Azodicarbonsäuredimethylester $C_4H_6O_4N_2 = CH_3\cdot O_2C\cdot N:N\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Aus Hydrazodicarbonsäuredimethylester durch Einw. von rauchender Salpetersäure (DIELS, FRITZSCHE, *B.* **44**, 3026; D., PAQUIN, *B.* **46**, 2007). — Orangegelbes, stechend riechendes, leicht bewegliches Öl. Kp_{25}: 96° (D., F.); Kp_7: 85° (D., P.). — Explodiert bei schnellem Erhitzen (D., P.). Wird durch Wasser unter Bildung von Hydrazindicarbonsäuredimethylester, CO_2 und Stickstoffwasserstoffsäure zersetzt (D., P.). Gibt mit rauchender Salpetersäure unter Eiskühlung oder mit konz. Salpetersäure bei 30° Oxalsäure (D., P.). Addiert in Äther 1 Mol Dimethylanilin (s. Umwandlungsprodukte des Dimethylanilins, Syst. No. 1601)[1]) (D., P.).

Azodicarbonsäurediäthylester $C_6H_{10}O_4N_2 = C_2H_5\cdot O_2C\cdot N:N\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ *(S. 123)*. *B.* {Man versetzt .... (CURTIUS, HEIDENREICH, *B.* **27**, 774; *J. pr.* [2] **52**, 478}; DIELS, FRITZSCHE, *B.* **44**, 3020). Durch Einw. von äther. Jodlösung auf das Quecksilbersalz des Hydrazindicarbonsäurediäthylesters (STOLLÉ, *B.* **45**, 289). — Wird durch Hydrochinon zu Hydrazindicarbonsäurediäthylester reduziert (D., F.). Liefert mit Äthylamin Azodicarbonsäure-bis-äthylamid (Syst. No. 336) (DIELS, Priv.-Mitt.), mit Piperidin in Petroläther Azodicarbonsäuredipiperidid (Syst. No. 3038) (D., F.). Addiert je 1 Mol Dimethylamin, Diäthylamin (D., PAQUIN, *B.* **46**, 2008) und Dimethylanilin (D., F.; vgl. D., P.) (vgl. die betreffenden Artikel); mit Anilin entsteht eine Verbindung $C_{12}H_{17}O_4N_3$ (s. bei Anilin, Syst. No. 1598) (D., F.)[1]). Gibt in Äther mit Diphenylendiazomethan in Benzol Hydrazifluorendicarbonsäureester (Formel I) (STAUDINGER, GAULE, *B.* **49**, 1965). Azodicarbonsäurediäthylester

$$\text{I. } \begin{matrix} C_6H_4 \\ | \\ C_6H_4 \end{matrix} > C < \begin{matrix} N\cdot CO_2\cdot C_2H_5 \\ | \\ N\cdot CO_2\cdot C_2H_5 \end{matrix} \qquad \text{II. } \begin{matrix} C_2H_5\cdot O_2C\cdot N \\ | \\ C_2H_5\cdot O_2C\cdot N \end{matrix} > CH\cdot CO_2\cdot C_2H_5$$

liefert mit Diazoessigester in alkoh. Lösung Hydrazimethantricarbonsäuretriäthylester (Formel II), bei Abwesenheit eines Verdünnungsmittels ein Produkt, aus dem man durch Kochen mit verd. Salzsäure Glyoxylsäure, durch Behandlung mit konz. Ammoniak Hydrazindicarbonsäurediäthylester und das Carbäthoxyhydrazon des Glyoxylsäureamids $C_2H_5\cdot O_2C\cdot NH\cdot N:CH\cdot CO\cdot NH_2$ erhält (E. MÜLLER, *B.* **47**, 3012, 3017).

Verbindung mit Hydrazincarbonsäuremethylester $C_6H_{10}O_4N_2 + C_2H_6O_2N_2$. *B.* Beim Erwärmen von 1 Mol Hydrazincarbonsäuremethylester mit 1 Mol Azodicarbonsäurediäthylester in Benzol (DIELS, FRITZSCHE, *B.* **44**, 3026). — Aromatisch riechendes, dickflüssiges, stark lichtbrechendes Öl. Auch bei 0,4 mm Druck nicht unzersetzt destillierbar. — Zersetzt sich beim Aufbewahren oder bei der Einw. von konz. Kalilauge.

Azodicarbonsäurediamid, Azodicarbonamid $C_2H_4O_2N_4 = H_2N\cdot CO\cdot N:N\cdot CO\cdot NH_2$ *(S. 123)*. *B.* {Man erhitzt 10 g Hydrazodicarbonamid ... (THIELE, *A.* **271**, 129}; vgl. ferner HOFMANN, HOCK, KIRMREUTHER, *A.* **380**, 146; LINCH, *Soc.* **101**, 1756; STOLLÉ, *B.* **46**, 260). — Orangefarbene Nadeln (aus Wasser). Absorptionsspektrum: HANTZSCH, LIFSCHITZ, *B.* **45**, 3021. Unlöslich in organischen Flüssigkeiten (LINCH). — Gibt beim Erwärmen mit verd. Schwefelsäure Stickstoffwasserstoffsäure, Hydrazinsulfat, Ammoniumsulfat, CO_2, CO und Stickstoff, beim Erhitzen mit P_2O_5 Cyansäure und Blausäure neben Stickstoff und Wasser (DIELS, PAQUIN, *B.* **46**, 2005). Kondensiert sich in Alkohol bei Gegenwart von $FeCl_3$ mit Benzaldehyd bei 130° zu 5-Oxy-3-phenyl-1.2.4-triazol (YOUNG, WITHAM, *Soc.* **77**, 225, 228). Liefert mit Diazoessigester in absol. Alkohol eine Verbindung $C_5H_9O_3N_3$ (s. bei Diazoessigester, Syst. No. 279) (E. MÜLLER, *B.* **47**, 3020).

Diazomethandisulfonsäure $CH_2O_6N_2S_2 = N:N:C(SO_3H)_2$. Zur Konstitution vgl. die Angaben bei Diazomethan, Ergw. Bd. I, S. 318. — *B.* Das Kaliumsalz entsteht bei der Einw. von salpetriger Säure auf aminomethandisulfonsaures Kalium *(Hptw. Bd. II, S. 29)* (v. PECHMANN, MANCK, *B.* **28**, 2377; vgl. v. P., D.R.P. 79885; *Frdl.* **4**, 26). — $K_2CO_6N_2S_2 + H_2O$. Orangegelbe Nadeln oder Prismen. Verpufft bei 210° (v. P., M.). Ziemlich leicht löslich in Wasser (v. P., M.). Absorptionsspektrum in konz. Kalilauge: HANTZSCH, LIFSCHITZ, *B.* **45**, 3023. Beim 10—12-stdg. Kochen des bei 100° im Wasserstoffstrom entwässerten Salzes mit Xylol entsteht das Kaliumsalz der Diformalazintetrasulfonsäure *(Hptw., Bd. III, S. 120)* (v. P., *B.* **29**, 2161). Gibt beim Eintragen von Jod in die mit $KHSO_3$ versetzte wäßr. Lösung Dijodmethandisulfonsäure *(Hptw. Bd. III, S. 20)*, bei Einw. von Jodwasserstoffsäure Jod-

[1]) Vgl. dazu die nach dem Literatur-Schlußtermin des Ergänzungswerkes [1. I. 1920] veröffentlichte Arbeit von DIELS, *A.* **429**, 14.

methandisulfonsäure *(Hptw. Bd. II, S. 26)* (v. P., M.). Liefert beim Kochen mit Wasser, Säuren oder $KHSO_3$-Lösung Oxymethantrisulfonsäure *(Hptw. Bd. III, S. 8)*, Ameisensäure und K_2SO_3 (v. P., M.). Addiert K_2SO_3 unter Bildung des Kaliumsalzes der Sulfohydrazimethylendisulfonsäure $(HO_3S)_2C<\genfrac{}{}{0pt}{}{NH}{N\cdot SO_3H}$ [1]) *(Hptw.*, Syst. No. 3557) (v. P., M.).

N-Nitroso-carbamidsäureäthylester, Nitrosourethan $C_2H_4O_3N_2 = ON\cdot NH\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ bezw. $HO\cdot N:N\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ *(S. 123)*. Absorptionsspektrum des Nitrosourethans in Wasser und Äther und des Natriumsalzes in Wasser: HANTZSCH, LIFSCHITZ, *B.* **45**, 3030.

O-Methyläther des Nitrosourethans $C_4H_8O_3N_2 = CH_3\cdot O\cdot N:N\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ *(S. 124)*. Absorptionsspektrum in Äther: HANTZSCH, LIFSCHITZ, *B.* **45**, 3030.

Nitrosoguanidin $CH_4ON_4 = ON\cdot NH\cdot C(:NH)\cdot NH_2$ *(S. 124)*. Spaltet mit Hypobromit 3 Atome Stickstoff ab (v. CORDIER, *M.* **35**, 10).

N-Nitro-carbamidsäuremethylester $C_2H_4O_4N_2 = O_2N\cdot NH\cdot CO_2\cdot CH_3$ *(S. 125)*. *B.* Aus Carbamidsäuremethylester in konz. Schwefelsäure und wasserfreier HNO_3 bei —10° (BACKER, *R.* **31**, 12). — Liefert bei der elektrolytischen Reduktion an einer verzinnten Kupferkathode in alkal. Lösung Hydrazin, in schwach essigsaurer Lösung Hydrazincarbonsäuremethylester.

N-Nitro-carbamidsäureäthylester, Nitrourethan $C_3H_6O_4N_2 = O_2N\cdot NH\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ *(S. 125)*. Elektrische Leitfähigkeit in flüssigem Ammoniak: KRAUS, BRAY, *Am. Soc.* **35**, 1343. — Gibt bei der elektrolytischen Reduktion in schwach essigsaurer Lösung an einer verzinnten Kupferkathode Hydrazincarbonsäureäthylester (BACKER, *R.* **31**, 18). Spaltet mit NaOBr 1 Atom Stickstoff ab (v. CORDIER, *M.* **33**, 792).

N-Nitro-carbamid, Nitroharnstoff $CH_3O_3N_3 = H_2N\cdot CO\cdot NH\cdot NO_2$ *(S. 125)*. *B.* {Man trägt 200 g Harnstoffnitrat ... (THIELE, LACHMAN, *A.* **288**, 281; L., TH., *B.* **27**, 1520}; vgl. a. Organic Syntheses **5** [New York 1925], S. 85). — Plättchen (aus Alkohol + Petroläther). Zersetzt sich gegen 150° unter Bildung eines Sublimats (BACKER, *R.* **31**, 22). Krystallisiert aus Eisessig in Plättchen, die 1 Mol Essigsäure enthalten (B.). Sehr wenig löslich in kaltem Wasser, Petroläther, Chloroform, Benzol, leicht löslich in Alkohol, sehr leicht in Aceton und Essigsäure (B.). — Elektrolytische Reduktion zu Semicarbazid in schwefelsaurer Lösung: B., *R.* **31**, 25. Über die Einw. von Diazomethan auf Nitroharnstoff (DEGNER, v. PECHMANN, *B.* **30**, 651) vgl. B., *R.* **34**, 191 Anm. 1. Nitroharnstoff spaltet mit NaOBr 2 Atome Stickstoff ab (v. CORDIER, *M.* **33**, 776).

Nitrodicyandiamidin $C_2H_5O_3N_5 = O_2N\cdot NH\cdot CO\cdot NH\cdot C(:NH)\cdot NH_2$ *(S. 126)*. Löslich in Ätzalkalien sowie in warmen Alkalicarbonatlösungen und Mineralsäuren (CARO, *Z. ang. Ch.* **23**, 2414).

Nitroguanidin $CH_4O_2N_4 = O_2N\cdot NH\cdot C(:NH)\cdot NH_2$ bezw. desmotrope Formen *(S. 126)*. *Darst.* In 500 cm³ mit Eis-Kochsalz-Gemisch gekühlter Schwefelsäure (D: 1,84) trägt man 560 g Guanidinnitrat in kleinen Anteilen unter Rühren ein; die Temperatur darf 20° nicht übersteigen. Man läßt bei Zimmertemperatur unter gelegentlichem Rühren stehen, bis das Gemisch homogen und frei von Krystallen ist, und gießt unter Rühren in 6 l Eiswasser (Organic Syntheses **7** [New York 1927], S. 68). — Der Schmelzpunkt liegt je nach der Geschwindigkeit des Erhitzens zwischen 220° und 250° (Organic Syntheses **7**, 69). — {Zersetzt sich in alkal. Lösung ... (FRANCHIMONT, *R.* **10**, 233; THIELE, *A.* **270**, 18}; KOSSEL, WEISS, *H.* **84**, 6). Die Aminogruppe wird unter den von VAN SLYKE (*J. biol. Chem.* **9**, 185) angegebenen Bedingungen nicht von salpetriger Säure angegriffen (KOSSEL, CAMERON, *H.* **76**, 458). Spaltet mit NaOBr 2 Atome Stickstoff ab (v. CORDIER, *M.* **33**, 776). Reaktion mit Benzol bei Gegenwart von $AlBr_3$: OLIVIER, *R.* **37**, 244.

Kohlensäurederivate von Verbindungen mit 3 Stickstoffatomen.

Kohlensäure-amid-azid, Carbamidsäureazid, Azidoformamid $CH_2ON_4 = H_2N\cdot CO\cdot N_3$ *(S. 129)*. *B.* {Aus Schleimsäureazid beim Kochen mit Alkohol ... (CURTIUS, MÜLLER, *B.* **34**, 2796}; C., *J. pr.* [2] **95**, 237). — Nädelchen (aus Ligroin). F: 94° (C.). — Bei der Einw. von konz. Jodwasserstoffsäure werden 2 Atome Stickstoff in Freiheit gesetzt (HOFMANN, HOCK, KIRMREUTHER, *A.* **380**, 145). Mit Kupferacetat entsteht Kupferazid (H., H., K.).

Chlormethylcarbamidsäureazid $C_2H_3ON_4Cl = CH_2Cl\cdot NH\cdot CO\cdot N_3$. *B.* Aus Chlormethylisocyanat in Benzol und Stickstoffwasserstoffsäure in Äther (OLIVERI-MANDALÀ, NOTO, *G.* **43** I, 515). — Auf Ton oder im Vakuum über H_2SO_4 einige Zeit haltbar; zersetzt

[1]) Zur Formulierung dieser Verbindung vgl. nach dem Literatur-Schlußtermin des Ergänzungswerkes [1. I. 1920] STAUDINGER, *Helv.* **5**, 94.

sich an der Luft rasch unter Abspaltung von Stickstoffwasserstoffsäure. Gibt mit alkoh. Ammoniak trimolekularen Chlormethylharnstoff (s. u.).

„Trimolekularer Chlormethylharnstoff" $(C_2H_5ON_2Cl)_3$. Das Mol.-Gew. wurde kryoskopisch in Wasser bestimmt. — *B.* Aus Chlormethylcarbamidsäureazid und alkoh. Ammoniak (O.-M., N.). — Leicht löslich in Wasser, son stfast unlöslich. Entwickelt gegen 300° HCl, ohne zu schmelzen.

Brommethylcarbamidsäureazid $C_2H_3ON_4Br = CH_2Br\cdot NH\cdot CO\cdot N_3$. *B.* Aus Brommethylisocyanat und Stickstoffwasserstoffsäure (OLIVERI-MANDALÀ, NOTO, *G.* **43** I, 516). — Blättchen (aus Benzol). — Leicht zersetzlich. Gibt mit alkoh. Ammoniak trimolekularen Brommethylharnstoff (s. u.).

„Trimolekularer Brommethylharnstoff" $(C_2H_5ON_2Br)_3$. Das Mol.-Gew. wurde kryoskopisch in Wasser bestimmt. — *B.* Durch Einw. von alkoh. Ammoniak auf Brommethylcarbamidsäureazid (O.-M., N.). — Leicht löslich in Wasser, fast unlöslich in Alkohol und Äther. Zersetzt sich oberhalb 300°.

Cyanazid, Kohlenstoffpernitrid $CN_4 = NC\cdot N_3$. *B.* Aus Natriumazid und frisch dargestelltem Bromcyan in gut gekühlter wäßr. Lösung (DARZENS, *C. r.* **154**, 1232). — Nadeln (aus Äther). F: 35,5—36°. Sublimiert im Vakuum der Quecksilberpumpe einige Grade über dem Schmelzpunkt. In Alkohol und Äther in jedem Verhältnis löslich; wird aus der Lösung in Benzol durch Ligroin ausgeschieden; löslich in Wasser. — Beginnt sich bei 70° unter Gasentwicklung zu zersetzen, explodiert zwischen 170° und 180° sehr heftig. Ist gegen Schlag und Stoß außerordentlich empfindlich. Wärmetönung des Zerfalls: D. In völlig reinem Zustande lange haltbar. Polymerisiert sich vor allem, wenn noch Spuren von Brom zugegen sind, zu einem in Äther unlöslichen, beständigen, auf Schlag nicht mehr explodierenden Produkt. Zersetzt sich in wäßr. Lösung unter Bildung von CO_2 und Stickstoffwasserstoffsäure.

Carbamid-imid-azid, Azidoformamidin, Guanylazid $CH_3N_5 = N_3\cdot C(:NH)\cdot NH_2$ *(S. 130)*. $CH_3N_5 + HClO_4 + 1^1/_2H_2O$. *B.* Aus Aminoguanidinnitrat, $20^0/_0$iger Überchlorsäure und $NaNO_2$ (HOFMANN, HOCK, ROTH, *B.* **43**, 1095). Sechsseitige Tafeln (aus Alkohol). Sehr leicht löslich in Wasser mit saurer Reaktion. Detoniert beim Schlagen heftig; verbrennt wie Schießbaumwolle. Gibt mit $AgNO_3$ und Ammoniak Silberazid und Silbercyanamid. — $CH_3N_5 + HNO_3$. *Darst.* Man leitet zu Aminoguanidinnitrat unter starkem Alkohol Stickoxyde (HOFMANN, HOCK, KIRMREUTHER, *A.* **380**, 135). Verpufft beim Erhitzen schwach mit orangegelber Flamme (H., H., R.). Gibt mit konz. Jodwasserstoffsäure das Guanidinsalz $CH_5N_3 + HI + I_2$ und 2 Atome Stickstoff (H., H., K.).

Hydrazindicarbonsäure-diazid, Hydrazodicarbonazid $C_2H_2O_2N_8 = N_3\cdot CO\cdot NH\cdot NH\cdot CO\cdot N_3$. *B.* Aus salzsaurem Hydrazodicarbonhydrazid und $NaNO_2$ in Wasser (STOLLÉ, *B.* **43**, 2470; ST., KRAUCH, *B.* **47**, 728). — Nadeln. F: 146° (Zers.); ziemlich schwer löslich in kaltem Wasser, Alkohol, Benzol, leicht in Äther (ST., K.). — Sehr explosiv (ST.). Zersetzt sich beim Erwärmen mit Wasser in Stickstoffwasserstoffsäure, Hydrazin und CO_2 (ST., K.). Zerfall beim Erhitzen in Xylol oder Pyridin: ST., K. Gibt mit Alkohol Hydrazindicarbonsäurediäthylester, mit Anilin Hydrazindicarbonsäuredianilid; reagiert analog mit Äthylamin und mit Phenylhydrazin (ST.).

Diazoguanylazid oder Nitrosoaminoguanylazid $CH_3ON_7 = N_3\cdot C(:NH)\cdot NH\cdot N:N\cdot OH$ oder $N_3\cdot C(:NH)\cdot NH\cdot NH\cdot NO$(?). *B.* Aus Guanyldiazoguanyltetrazen (s. u.) durch Einw. von stark verd. Natronlauge; nicht frei erhalten, da die alkal. Lösung beim Ansäuern in 5-Azido-tetrazol (Syst. No. 4013) übergeht (HOFMANN, HOCK, ROTH, *B.* **43**, 1093). — $CuCHON_7$. Im auffallenden Licht himmelblaue, im durchfallenden Licht hellgrünliche Platten. Im trocknen Zustand stark explosiv. Geht beim Eindampfen mit verd. Salzsäure oder Salpetersäure in sehr explosive Produkte über. Liefert mit Silbernitrat das Silbersalz des 5-Azido-tetrazols.

Kohlensäurederivat des Tetrazens $H_2N\cdot NH\cdot N:NH$.

Guanyl-diazoguanyl-tetrazen oder Guanyl-nitrosoaminoguanyl-tetrazen $C_2H_8ON_{10} = H_2N\cdot C(:NH)\cdot NH\cdot NH\cdot N:N\cdot C(:NH)\cdot NH\cdot N:N\cdot OH$ oder $H_2N\cdot C(:NH)\cdot NH\cdot NH\cdot N:N\cdot C(:NH)\cdot NH\cdot NH\cdot NO$(?). Zur Konstitution vgl. HOFMANN, HOCK, ROTH, *B.* **43**, 1087. — *B.* Man läßt 10 g Aminoguanidinnitrat und 7 g Natriumnitrit in 90 cm³ Wasser bei Zimmertemperatur stehen (HOFMANN, ROTH, *B.* **43**, 683; HOFMANN, HOCK, ROTH, *B.* **43**, 1088; HOFMANN, HOCK, KIRMREUTHER, *A.* **380**, 134). — Mikroskopische zugespitzte Prismen. Verpufft bei 135—140°. — Bei der Einw. von $KMnO_4$ oder $K_3Fe(CN)_6$ wird Stickstoff entwickelt (H., H., R., *B.* **43**, 1090). Reduktion mit $SnCl_2$ und konz. Salzsäure liefert 5-Hydrazino-tetrazol (als Benzalverbindung [Syst. No. 4110] isoliert) (H., H., K., *A.* **380**, 136). Gibt beim Kochen mit Wasser 5-Amino-tetrazol (Syst. No. 4110), Stickstoff und etwas 5-Azido-tetrazol (Syst. No. 4013) (H., R., *B.* **43**, 684; H., H., R., *B.* **43**, 1089; H., H., *B.* **44**, 2950);

mit heißen verd. Säuren entstehen 5-Azido-tetrazol und Stickstoff neben Cyan, Harnstoff und Hydrazin (H., H., *B.* **44**, 2950); mit Alkalien erhält man Diazoguanylazid (S. 60), Cyanamid und NH_3 (H., H., R., *B.* **43**, 1092). Gibt in Alkohol mit β-Naphthol und α- und β-Naphthylaminhydrochlorid rotgelbe bis braunrote Färbungen (H., H., R., *B.* **43**, 1089).

Salze. $AgC_2H_7ON_{10} + AgNO_3 + 3H_2O$. Fast farblose Nadeln oder spitze Prismen (HOFMANN, HOCK, KIRMREUTHER, *A.* **380**, 138). Verpufft beim Erhitzen. — $C_2H_7N_{10} \cdot Cl$. Prismen oder Nadeln (HOFMANN, ROTH, *B.* **43**, 685). Explodiert beim Reiben. Verpufft bei 140°. Sehr wenig löslich in absol. Alkohol. Wasser spaltet Salzsäure ab. — $C_2H_7N_{10} \cdot I$. Schwach gelbe Nadeln (H., H., K., *A.* **380**, 142). Explodiert beim Reiben oder Erhitzen sehr heftig. — $C_2H_7N_{10} \cdot I + 2I_2$. Dunkelgrün glänzende, fast schwarze Krystalle (H., H., K.). Verpufft beim Erhitzen nur schwach. Löslich in Alkohol mit brauner, in Wasser mit schwach gelblicher Farbe. — $C_2H_7N_{10} \cdot Cl + C_2H_7N_{10} \cdot I + I_2$. Grünglänzende, pleochroitische (blaßgelb-tiefschwarz) Krystalle (H., H., K.). Unlöslich in Chloroform, ziemlich schwer löslich in absol. Alkohol mit braungelber Farbe. — $C_2H_7N_{10} \cdot ClO_4$. Prismen (H., R., *B.* **43**, 686). Explodiert sehr heftig durch Stoß oder Erhitzen. Löslich in absol. Alkohol. — $(C_2H_7N_{10})_2SO_4$. Prismen (H., H., K., *A.* **380**, 138; vgl. H., R., *B.* **43**, 687). — $C_2H_7N_{10} \cdot O \cdot SO_3H + Ag_2SO_4$. Nadeln (H., H., K.). — $C_2H_7N_{10} \cdot NO_3$. Nädelchen (H., R.). Ziemlich löslich in absol. Alkohol.

Von Kohlensäure abgeleitete C-Quecksilberverbindungen.

Hydroxymercuriameisensäure-methylester $C_2H_4O_3Hg = CH_3 \cdot O_2C \cdot Hg \cdot OH$[1]). *B.* Das Acetat entsteht bei der Einw. von CO auf eine Lösung von Quecksilberacetat in Methanol (SCHOELLER, SCHRAUTH, ESSERS, *B.* **46**, 2869). — Chlorid $CH_3 \cdot O_2C \cdot HgCl$. Nadeln. Sintert unter Zersetzung bei 110° (korr.). Leicht löslich in Aceton, Essigester, Chloroform, Alkohol, ziemlich leicht in warmem Wasser, Benzol und Äther; sehr wenig löslich in Petroläther und Ligroin. Gibt mit Jod in Äther HgI_2 und ein Produkt, das bei Einw. von NH_3 Carbamidsäuremethylester liefert. — Bromid $CH_3 \cdot O_2C \cdot HgBr$. Blättrige Krystallmasse (aus Äther). Zersetzt sich bei 127—128°. Entwickelt mit Salzsäure CO. — Jodid $CH_3 \cdot O_2C \cdot HgI$. Blättrige Krystallmasse (aus Äther). Zersetzt sich bei längerem Aufbewahren unter Abscheidung von HgI. — Sulfid $(CH_3 \cdot O_2C \cdot Hg)_2S$. Sehr schwer löslicher, zersetzlicher Niederschlag. — Acetat $CH_3 \cdot O_2C \cdot Hg \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$. Nadeln; F: 110° (korr.) (Zers.). Leicht löslich in Alkohol, Chloroform, ziemlich in warmem Wasser, Essigester, Benzol, schwer in Äther, Petroläther. Zerfällt in der Wärme in Kohlenoxyd und Mercurosalz. Wird durch alkal. Zinnchlorürlösung unter Abscheidung von Quecksilber reduziert. Entwickelt mit verd. Säuren CO. Zersetzung durch Alkalien: SCHOE., SCHR., E.

Hydroxymercuriameisensäure-äthylester $C_3H_6O_3Hg = C_2H_5 \cdot O_2C \cdot Hg \cdot OH$[1]). *B.* Das Acetat entsteht durch Einw. von CO auf eine alkoh. Lösung von Quecksilberacetat (SCHOELLER, SCHRAUTH, ESSERS, *B.* **46**, 2873). — Chlorid $C_2H_5 \cdot O_2C \cdot HgCl$. Blättrige Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 88° (korr.) (Zers.). Löslich in Essigester, Aceton und Chloroform, ziemlich schwer löslich in Wasser und Äther, sehr wenig in Petroläther. Bei der Einw. von Jod in Äther entsteht ein Produkt, das mit NH_3 Carbamidsäureäthylester liefert. — Sulfid $(C_2H_5 \cdot O_2C \cdot Hg)_2S$. Gelblichweiß, amorph. — Acetat $C_2H_5 \cdot O_2C \cdot Hg \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$. Nadeln (aus Chloroform + Petroläther). Zersetzt sich von 65° an. Leicht löslich in Alkohol, Chloroform, Essigester, ziemlich leicht in warmem Wasser, Äther und Benzol, fast unlöslich in Petroläther. Wird in wäßr. Lösung durch Aluminiumamalgam zu Äthylformiat und Quecksilber reduziert.

Schwefel-Analoga der Kohlensäure und ihre Derivate.

Thiokohlensäureanhydrid, Kohlenoxysulfid COS *(S. 131)*. *V.* Geringe Mengen finden sich stellenweise in den Gasen kohlensaurer Mineralquellen (DEDE, *Ch. Z.* **38**, 1073). — *B.* Gleichgewichte bei der Einw. von CO auf Schwefel bei 260° und 302°: LEWIS, LACEY, *Am. Soc.* **37**, 1976, 2786; vgl. indessen STOCK, SEELIG, *B.* **52**, 692. COS entsteht bei der Einw. von CO_2 auf die Sulfide der Alkalimetalle bei 220—350° (COSTEANU, *A. ch.* [9] **2**, 207). Beim Erhitzen von FeS_2 mit bei 100° getrocknetem Kaliumoxalat (DEDE, *Ch. Z.* **38**, 1075). Bildung bei der spontanen Zersetzung des Thiokohlensäure-O-äthylester-chlorids: DELÉPINE, *Bl.* [4] **9**, 902. Durch Einw. von Säuren auf thiocarbamidsaure Salze (KRETZSCHMAR, *J. pr.* [2] **7**, 476; DEDE; STOCK, KUSS, *B.* **50**, 159). Zur Bildung beim Überleiten von H_2S über Äthylisocyanat (LADENBURG, *B.* **2**, 30) vgl. ANSCHÜTZ, *A.* **371**, 215. — Reines, trocknes COS ist geruchlos; bei Gegenwart von Feuchtigkeit nimmt es nach einiger Zeit

---

[1]) In einer nach dem Literatur-Schlußtermin des Ergänzungswerkes [1. I. 1920] veröffentlichten Arbeit (*B.* **53**, 984) betrachtet MANCHOT diese Verbindungen als Anlagerungsprodukte von 1 Mol CO an 1 Mol $Alk \cdot O \cdot HgHlg$ bezw. $Alk \cdot O \cdot Hg \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$. Vgl. dazu ferner SCHOELLER, *B.* **53**, 2144; M., *B.* **54**, 571.

H_2S-Geruch an (STOCK, KUSS, *B.* **50**, 161). Erstarrt bei tiefer Temperatur zu doppelbrechenden Nadeln (WAHL, *C.* **1914** I, 21). F: —138,2°; Kp_{760}: —50,2°; Dampfdruck zwischen —133° (1 mm) und —50,2° (760 mm): ST., K. D^{-87}: 1,24 (ST., K.). 1 Tl. Wasser löst bei 20° 0,54 Vol., 1 Tl. Alkohol bei 22° 8 Vol., 1 Tl. Toluol bei 22° 15 Vol. COS; noch etwas größer ist die Löslichkeit in CS_2; in konz. Kochsalzlösung ist COS praktisch unlöslich (ST., K.). — Bei 800—950° zerfällt COS teils nach $2COS \rightleftharpoons 2CO + S_2$, teils nach $2COS \rightleftharpoons CO_2 + CS_2$; bei 800° sind im Gleichgewicht mindestens 64%, bei 950° mindestens 76% COS zerfallen (STOCK, SEELIG, *B.* **52**, 681)[1]). Reagiert mit Wasser langsam unter Bildung von CO_2 und H_2S (ST., K., *B.* **50**, 161; vgl. a. DEDE, *Ch. Z.* **38**, 1074); mit Barytwasser tritt erst nach einigen Sekunden Trübung auf, in Kupfersulfatlösung wird erst nach Stunden CuS gefällt (ST., K.). COS wird von konz. Alkalilaugen langsamer aufgenommen als von verdünnten; Kalilauge absorbiert schneller als Natronlauge von gleicher Konzentration (ST., K.). — Nachweis und Bestimmung geringer Mengen in natürlicher Kohlensäure oder Quellgasen durch Einleiten in eine auf 40—50° erwärmte $PdCl_2$-Lösung und Ermittlung des S-Gehalts des entstehenden Niederschlages: DEDE, *Ch. Z.* **38**, 1074. Bestimmung neben CS_2, CO und CO_2: STOCK, KUSS, *B.* **50**, 163; STOCK, SEELIG, *B.* **52**, 672.

Thiokohlensäure-O.O-dimethylester, Thionkohlensäuredimethylester $C_3H_6O_2S = CS(O\cdot CH_3)_2$. *B.* Aus Thiophosgen und Natriummethylat (DELÉPINE, *C. r.* **150**, 878; *Bl.* [4] **7**, 409, 727). — Kp: 119—120°; D_4^0: 1,1307; D_4^{15}: 1,1054; D_4^{24}: 1,1028; n_D^{15}: 1,4603; n_D^{24}: 1,4596 (D., *Bl.* [4] 7, 727; *A. ch.* [8] **25**, 556). — Die Dämpfe zeigen an der Luft Leuchterscheinungen, die auf Oxydation zu H_2SO_4 beruhen (D.). Luftsauerstoff oxydiert in wäßrig-ammoniakalischer Lösung sehr rasch zu H_2SO_3, H_2SO_4, $H_2S_2O_3$ und wenig $H_2S_3O_6$ (BILLETER, WAVRE, *Helv.* **1**, 172). Gibt mit $AgNO_3$ sofort Ag_2S (D.). Reaktion mit Methylamin: D., SCHVING, *Bl.* [4] **7**, 896. Liefert mit Dimethylamin in Alkohol oder Benzol N.N-Dimethylthiocarbamidsäure-O-methylester, mit Anilin bei 115° N.N'-Diphenyl-harnstoff (D., SCH.).

Thiokohlensäure-O.S-dimethylester, Thiolkohlensäuredimethylester $C_3H_6O_2S = CH_3\cdot O\cdot CO\cdot S\cdot CH_3$. *B.* Durch Einw. von verd. Säuren auf Thiokohlensäure-O.S-dimethylester-methylimid (DELÉPINE, *Bl.* [4] **7**, 726). — Ätherisch riechendes Öl. Kp: 120—121°; D_4^0: 1,1452; $D_4^{21,5}$: 1,1203; n_D^{23}: 1,4524 (D.). — Reagiert in wäßrig-alkoholischer Lösung nicht mit Silbernitrat (D.). Gibt mit Dimethylamin Dimethylcarbamidsäuremethylester (D., SCHVING, *Bl.* [4] **7**, 899).

Thiokohlensäure - O - monoäthylester $C_3H_6O_2S = C_2H_5\cdot O\cdot CS\cdot OH$ *(S. 132)*. $KC_3H_5O_2S$ („Benders Salz"). Ultraviolettes Absorptionsspektrum in Wasser und Alkohol: HANTZSCH, SCHARF, *B.* **46**, 3583.

Thiokohlensäure-O-methylester-O-äthylester, Thionkohlensäure-methylester-äthylester $C_4H_8O_2S = CH_3\cdot O\cdot CS\cdot O\cdot C_2H_5$. Kp: 137—140°; D_4^{18}: 1,0643; n_D^{18}: 1,4581 (DELÉPINE, *A. ch.* [8] **25**, 547, 556).

Thiokohlensäure-O.O-diäthylester, Thionkohlensäurediäthylester $C_5H_{10}O_2S = CS(O\cdot C_2H_5)_2$ *(S. 133)*. *B.* Aus Thiokohlensäure-O-äthylester-chlorid in Äther und Natriumäthylat (DELÉPINE, *A. ch.* [8] **25**, 546). {Aus Thiophosgen ... SALOMON, *J. pr.* [2] **6**, 441}; vgl. DELÉPINE, *A. ch.* [8] **25**, 546). Farblos, in dicken Schichten gelblich (D.). Kp: 158° bis 159° (korr.). (D.), 161—161,5° (PURVIS, JONES, TASKER, *Soc.* **97**, 2288). $D_4^{17,5}$: 1,0267; $n_D^{17,5}$: 1,4601 (D., *A. ch.* [8] **25**, 556). Absorptionsspektrum von alkch. Lösungen: P., J., T.; HANTZSCH, SCHARF, *B.* **46**, 3581. — Wird in wäßrig-ammoniakalischer Lösung durch Luftsauerstoff unter Bildung von H_2SO_3, H_2SO_4, $H_2S_2O_3$ und Spuren von $H_2S_3O_6$ oxydiert (BILLETER, WAVRE, *Helv.* **1**, 173).

Thiokohlensäure-O.S-diäthylester, Thiolkohlensäurediäthylester $C_5H_{10}O_2S = C_2H_5\cdot O\cdot CO\cdot S\cdot C_2H_5$ *(S. 133)*. *B.* Aus Xanthogensäureäthylester durch Behandlung mit Sauerstoff in verd. Ammoniak (BILLETER, WAVRE, *Helv.* **1**, 171). — Ultraviolettes Absorptionsspektrum in Alkohol: PURVIS, JONES, TASKER, *Soc.* **97**, 2290; HANTZSCH, SCHARF, *B.* **46**, 3581.

Thiokohlensäure-O-methylester-chlorid $C_2H_3OClS = CH_3\cdot O\cdot CSCl$. *B.* Aus Thiophosgen und Methanol (DELÉPINE, *Bl.* [4] **7**, 722; **9**, 901; *C. r.* **150**, 1608). — Schwach gelbe Flüssigkeit. Riecht ozonartig stechend und reizt zu Tränen. Kp: 107—108°; D_4^0: 1,2975; $D_4^{17,5}$: 1,2746; $D_4^{21,5}$: 1,2666; $n_D^{17,5}$: 1,4988; $n_D^{21,5}$: 1,4983 (D., *Bl.* [4] **9**, 903; *A. ch.* [8] **25**, 556). — Oxydiert sich an der Luft unter Lichterscheinung und Bildung von H_2SO_4-haltigen Nebeln (D.). Wird in wäßrig-ammoniakalischer Lösung durch Luft-Sauerstoff rasch oxydiert unter Bildung von H_2SO_3 und H_2SO_4 (BILLETER, WAVRE, *Helv.* **1**, 173). Liefert mit Methylmagnesiumhalogenid Thioessigsäure-O-methylester und reagiert analog mit Isobutylmagnesiumbromid, Isoamylmagnesiumjodid und Phenylmagnesiumbromid (D., *C. r.* **150**, 1608; **153**, 280; *Bl.* [4] **9**, 904).

---

[1]) Vgl. a. nach dem Literatur-Schlußtermin des Ergänzungswerkes [1. I. 1920] STOCK, SIECKE, POHLAND, *B.* **57**, 719.

Thiokohlensäure-O-äthylester-chlorid $C_3H_5OClS = C_2H_5\cdot O\cdot CSCl$ *(S. 134)*. *B.* Aus Thiophosgen und Äthylalkohol (DELÉPINE, *Bl.* [4] **7**, 722; **9**, 901; *C. r.* **150**, 1608). — Hellgelbe Flüssigkeit. Riecht stechend ozonartig und reizt zu Tränen. Kp: 127—128°; D_4^0: 1,2138; D_4^{18}: 1,1955 (D., *Bl.* [4] **9**, 903). $D_4^{17,5}$: 1,1925; $n_D^{17,5}$: 1,4879 (D., *A. ch.* [8] **25**, 556). — Zerfällt beim Aufbewahren besonders im Licht in Kohlenoxysulfid und Äthylchlorid (D., *Bl.* [4] **9**, 902). Oxydiert sich an der Luft unter Lichterscheinung und Bildung von H_2SO_4-haltigen Nebeln (D.); H_2SO_4 entsteht auch bei der Einw. von Luft-Sauerstoff auf die wäßrig-ammoniakalische Lösung (BILLETER, WAVRE, *Helv.* **1**, 174).

Thiokohlensäure-O-propylester-chlorid $C_4H_7OClS = CH_3\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot O\cdot CSCl$. *B.* Aus Thiophosgen und Propylalkohol (DELÉPINE, *Bl.* [4] **9**, 903). — Nicht rein erhalten. Hellgelbe Flüssigkeit. Riecht ozonartig stechend und reizt zu Tränen. Kp: 148—151°. — Wird an der Luft unter schwacher Lichterscheinung und Bildung H_2SO_4-haltiger Nebel oxydiert.

Thiokohlensäuredichlorid, Thiocarbonylchlorid, Thiophosgen $CSCl_2$ *(S. 134)*. *Darst.* Abänderung des Verfahrens von KLASON (*B.* **20**, 2380): Organic Syntheses **6** [New York 1926], S. 88. Zum Verfahren von KERN, SANDOZ (*J.* **1887**, 2545) vgl. JOHNSON, HEMINGWAY, *Am. Soc.* **38**, 1554. — Absorptionsspektrum in Alkohol[1]: PURVIS, JONES, TASKER, *Soc.* **97**, 2290. — Oxydiert sich an der Luft unter Lichtemission und Bildung H_2SO_4-haltiger Nebel (DELÉPINE, *C. r.* **150**, 1608; **154**, 1171; *Bl.* [4] **7**, 722). Oxydation zu H_2SO_4 erfolgt auch durch Einw. von Luft-Sauerstoff in Gegenwart von Ammoniak (BILLETER, WAVRE, *Helv.* **1**, 174). Gibt mit Nickelcarbonyl ein polymeres Kohlenstoffmonosulfid (s. u.) (DEWAR, JONES, *C.* **1910** I, 1596; *Chem. N.* **102**, 49). {Mit Alkohol entstehen ... BILLETER, STROHL, *B.* **21**, 103 Anm.}; DELÉPINE, *Bl.* [4] **9**, 901). Bei der Einw. auf Natriummethylat entsteht Thiokohlensäure-O.O-dimethylester (DEL., *C. r.* **150**, 878; *Bl.* [4] **7**, 409). Zum Verhalten gegen Natriumäthylat vgl. PURVIS, JONES, TASKER, *Soc.* **97**, 2288; DEL., *A. ch.* [8] **25**, 546.

Polymeres Kohlenstoffmonosulfid $(CS)_x$ (?). *B.* Aus Thiophosgen und Nickelcarbonyl bei Zimmertemperatur oder bei —20° (DEWAR, JONES, *C.* **1910** I, 1596; *Chem. N.* **102**, 49). — Braunes Pulver. D: 1,6 (pulverförmig) bezw. 1,83 (gepreßt). Unlöslich in Alkohol, Äther, Benzol, Petroläther, schwer löslich in CS_2, Äthylenbromid, Nitrobenzol, Naphthalin, Phenol. Löslich in konz. Schwefelsäure oder Salpetersäure und in wäßr. oder alkoh. Ammoniak, KOH, $(NH_4)_2S$ und KSH. — Wird bis 360° nicht verändert; bei schwacher Rotglut entweicht CS_2. Gibt beim Erhitzen im Wasserstoffstrom den Schwefel fast quantitativ als H_2S ab; im Chlorstrom entstehen Kohlenstoff, S_2Cl_2 und etwas Thiophosgen.

Perchlormethylmercaptan, Thiocarbonyltetrachlorid, Trichlormethylschwefelchlorid $CCl_4S = CCl_3\cdot SCl$ *(S. 135)*. Man leitet bei 25° 5 At.-Gew. Chlor in Schwefelkohlenstoff, zerstört die Schwefelchloride durch Schütteln mit Wasser oder durch Wasserdampf-Destillation und fraktioniert unter gewöhnlichem Druck (Organic Syntheses **6** [New York 1926], S. 86; JOHNSON, HEMINGWAY, *Am. Soc.* **38**, 1554). — Verwendung als Gaskampfstoff: J. MEYER, Der Gaskampf und die chemischen Kampfstoffe, 2. Aufl. [Leipzig 1926], S. 404.

Derivate der Monothiocarbamidsäure.

N-Cyan-thiocarbamidsäure $C_2H_2ON_2S = NC\cdot N{:}C(OH)(SH)$ bezw. $NC\cdot NH\cdot CS\cdot OH$ bezw. $NC\cdot NH\cdot CO\cdot SH$. *B.* Das Kaliumsalz entsteht aus Rhodanhydrat $S\cdot CO\cdot NH\cdot C({:}NH)\cdot S$ (Syst. No. 4445) bei Einw. von eiskalter Kalilauge (SÖDERBÄCK, *A.* **419**, 314). — $K_2C_2ON_2S$. Krystalle. Die wäßr. Lösung gibt mit $FeCl_3$ schwarzbraune Färbung und löst, namentlich in der Hitze, erhebliche Mengen Schwefel.

Thiocarbamidsäure-S-methylester $C_2H_5ONS = H_2N\cdot CO\cdot S\cdot CH_3$ *(S. 137)*. *B.* Aus dem Hydrochlorid des Thiokohlensäure-S-methylester-O-äthylester-imids (S. 71) durch Erwärmen auf dem Wasserbad (KNORR, *B.* **49**, 1740). Aus dem Hydrojodid des Thiokohlensäure-S-methylester-O-äthylester-imids bei Zimmertemperatur oder rascher beim Schmelzen (K., *B.* **50**, 771). — F: 107°. Leicht löslich in Alkohol und Äther, schwer in Benzol und Ligroin.

N-Acetyl-thiocarbamidsäure-S-methylester $C_4H_7O_2NS = CH_3\cdot CO\cdot NH\cdot CO\cdot S\cdot CH_3$ *(S. 137)*. *B.* Durch Kochen von Thiokohlensäure-S-methylester-O-äthylester-imid mit Essigsäureanhydrid oder durch mehrtägige Einw. von Essigsäureanhydrid und Natriumacetat auf das Hydrochlorid des Thiokohlensäure-S-methylester-O-äthylester-imids (KNORR, *B.* **50**, 771). — F: 144°.

Thiocarbamidsäure-O-äthylester, „Xanthogenamid" $C_3H_7ONS = H_2N\cdot CS\cdot O\cdot C_2H_5$ *(S. 137)*. Gibt beim Erhitzen mit Phosphorpentoxyd auf dem Wasserbade Äthylrhodanid,

---

[1]) Die Daten dürften wertlos sein, da Thiophosgen und Alkohol miteinander reagieren (Beilstein-Red.).

Dithioallophansäureäthylester $C_2H_5 \cdot O \cdot CS \cdot NH \cdot CS \cdot NH_2$ und Thiocarbamidsäure-S-äthylester (BILLMANN, BJERRUM, *B.* 50, 509). Gibt mit 4 Mol Methyljodid unter Eiskühlung das Hydrojodid des Thiokohlensäure-S-methylester-O-äthylester-imids (S. 71) (KNORR, *B.* 50, 770).

Thiocarbamidsäure-S-äthylester, Thiourethan $C_3H_7ONS = H_2N \cdot CO \cdot S \cdot C_2H_5$ *(S. 138)*. *B.* Beim Erwärmen von Xanthogenamid mit Phosphorpentoxyd auf dem Wasserbad (BILLMANN, BJERRUM, *B.* 50, 509). Aus dem Hydrochlorid des Thiokohlensäure-diäthylester-imids auf dem Wasserbad (KNORR, *B.* 49, 1740). — F: 104°.

Tetraacetylglucose-thiourethan $C_{17}H_{25}O_{10}NS = C_6H_6(OH)(O \cdot CO \cdot CH_3)_4 \cdot CH : N \cdot CS \cdot O \cdot C_2H_5$. *B.* Aus Acetorhodanglucose (Syst. No. 2642) beim Kochen mit Alkohol (E. FISCHER, *B.* 47, 1385). — Krystalle (aus Alkohol). F: 159—160° (korr.). Leicht löslich in Chloroform, Aceton und Essigester, schwer in Wasser, sehr wenig in Ligroin. $[\alpha]_D^{17}$: +11,5° (in Acetylentetrachlorid; p = 5,7). — Einw. von Alkalien: F.

N-Acetyl-thiocarbamidsäure-S-äthylester $C_5H_9O_2NS = CH_3 \cdot CO \cdot NH \cdot CO \cdot S \cdot C_2H_5$. *B.* Aus Thiokohlensäure-diäthylester-imid beim Kochen mit Acetanhydrid oder aus dem Hydrochlorid des Thiokohlensäure-diäthylester-imids durch mehrtägige Einw. von Acetanhydrid und festem Natriumacetat (KNORR, *B.* 50, 772). — Prismen (aus Benzol). F: 97—98°.

Thiocarbamidsäure-O-propylester $C_4H_9ONS = H_2N \cdot CS \cdot O \cdot C_3H_7$. *B.* Aus Dithiokohlensäure-S-methylester-O-propylester und alkoh. Ammoniak in der Kälte (DELÉPINE, SCHVING, *Bl.* [4] 7, 902). — Krystalle. F: 35°.

Thiocarbamidsäure-S-isobutylester $C_5H_{11}ONS = H_2N \cdot CO \cdot S \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3)_2$ *(S. 139)*. *B.* Aus dem Hydrochlorid des Thiokohlensäure-O-äthylester-S-isobutylester-imids beim Erwärmen auf dem Wasserbad (KNORR, *B.* 49, 1740). — Blätter (aus Benzol). F: 102°.

Thiokohlensäureimid (Thiocarbimid), Thiokohlensäurenitril.

Rhodanwasserstoff, Rhodanwasserstoffsäure $CHNS = HS \cdot C \vdots N$ *(S. 140)*.

V. und B. Rhodanwasserstoff findet sich im Zwiebelsaft (KOOPER, *C.* 1910 II, 331). Im Enten- und Hühnerharn (?) (SZALÁGYI, KRIWUSCHA, *Bio. Z.* 66, 131). In der Kuhmilch nach Verfütterung von senfölhaltigem Futter (STOECKLIN, CROCHETELLE, *C. r.* 150, 1530). Über das Vorkommen von Rhodanwasserstoff im Blut vgl. VENTUROLI, FINZI, *C.* 1910 II, 176. Rhodanwasserstoff-Gehalt von Speichel: AUTENRIETH, FUNK, *C.* 1913 I, 661. Im Speichel von Neugeborenen ist Rhodanwasserstoff nicht nachweisbar (v. RITTERSHAIN, vgl. IBRAHIM, *H.* 64, 97). Vorkommen im Harn Krebskranker: SAXL, *Bio. Z.* 55, 231. — Zur Frage der Entstehung im Organismus vgl. SALKOWSKI, *Bio. Z.* 79, 73; DEZANI, *C.* 1917 II, 178; *C.* 1918 II 205, 386, 640, 836. HSCN entsteht aus HCN in faulenden organischen Medien (Kadaver usw.) (CHELLE, *C. r.* 169, 726, 852). — Natriumrhodanid entsteht beim Erhitzen von trocknem thioformhydroxamsaurem Natrium (CAMBI, *G.* 41 I, 171). Rhodanwasserstoff bildet sich aus Bromcyan und Schwefelwasserstoff in Wasser (DIXON, TAYLOR, *Soc.* 103, 975; vgl. CHATTAWAY, WADMORE, *Soc.* 81, 198). Alkalirhodanide entstehen aus Halogencyan bei Einw. von Alkalisulfiden (GUTMANN, *B.* 42, 3623), Alkalithiosulfaten (D., T.) oder Thioharnstoff (D., T.). Ammoniumrhodanid entsteht beim Erhitzen von Estern der Typen $R_1S \cdot CS \cdot SR_2$, $R_1O \cdot CS \cdot SR_2$ oder $R_1O \cdot CS \cdot OR_2$ mit alkoh. Ammoniak (HUSEMANN, *A.* 123, 64; SALOMON, *J. pr.* [2] 6, 433; DELÉPINE, SCHVING, *Bl.* [4] 7, 894; vgl. CASOLARI, *G.* 40 II, 392, 399). Rhodanwasserstoff entsteht bei der Einw. von Quecksilbercyanid auf Thiosulfate nur in neutraler oder alkalischer, nicht aber in saurer Lösung (GUTMANN, *B.* 49, 950). — Gasförmiger Rhodanwasserstoff wird dargestellt aus Kaliumrhodanid durch Verreiben mit $KHSO_4$ (RÜCK, STEINMETZ, *Z. anorg. Ch.* 77, 51).

Fester Rhodanwasserstoff ist bei —15° ca. eine halbe Stunde haltbar; bei 0° färbt er sich sofort gelb, bei Zimmertemperatur zerfließt er und entwickelt Gas (RÜCK, STEINMETZ, *Z. anorg. Ch.* 77, 79, 85). Gasförmiger HSCN ist ca. 1 Tag haltbar (R., ST.). Das kryoskopisch ermittelte Mol.-Gew. in Benzol und Nitrobenzol ist etwas größer als das für monomolekularen HSCN berechnete, in Eisessig etwas kleiner (R., ST.).

Chemisches Verhalten. Auf Rotglut erhitztes und abgekühltes Kaliumrhodanid enthält extrahierbaren Schwefel (HOFFMANN, *C.* 1912 II, 578). Bei Einw. von Jod auf AgSCN oder $Hg(SCN)_2$ in Chloroform oder anderen organischen Lösungsmitteln oder bei Einw. von Brom auf AgSCN, $Hg(SCN)_2$ oder $Pb(SCN)_2$ in CS_2 oder anderen organischen Lösungsmitteln entsteht freies Rhodan (S. 72) (SÖDERBÄCK, *A.* 419, 222, 228). Beim Eintragen von KSCN- oder NH_4SCN-Lösung in eine wäßr. Lösung von Brom und Kaliumbromid bildet sich in ca. 80%iger Ausbeute Bromcyan (KÖNIG, *J. pr.* [2] 84, 559). AgSCN gibt beim Schütteln mit Chlorwasser AgCl, NH_3, HCl, HCN und H_2SO_4, beim Schütteln mit Jod und Wasser AgI, NH_3, CO_2, HCN, HSCN und H_2SO_4 (NORMAND, CUMMING, *Soc.* 101, 1861). KSCN oder

NH_4SCN geben mit Aluminium bei 900° u. a. Kohle und Aluminiumnitrid (VOURNASOS, *Z. anorg. Ch.* 77, 191). KSCN liefert mit neutralem Hydrazinsulfat Thiosemicarbazid (FREUND, SCHANDER, *B.* 29, 2501). KSCN liefert mit $HgSO_4$ in verd. Schwefelsäure auf dem Wasserbade die Verbindung $HgSO_4 \cdot 2HgS$ (DENIGÈS, *Bl.* [4] 17, 359). — Einw. von KSCN auf Benzalazin in Eisessig: BAILEY, MC PHERSON, *Am. Soc.* 39, 1335. Carbonsäurenitrile entstehen in besserer Ausbeute als durch Erhitzen der freien Säure mit Metallrhodaniden (LETTS, *B.* 5, 669; KEKULÉ, *B.* 6, 110; NENCKI, LEPPERT, *B.* 6, 903, 904) durch Erhitzen des Zinksalzes der Säure mit Bleirhodanid nach der Gleichung $(R \cdot CO_2)_2Zn + Pb(SCN)_2 = 2R \cdot CN + 2CO_2 + ZnS + PbS$ (REID, *Am.* 43, 162; VAN EPPS, REID, *Am. Soc.* 38, 2128). KSCN liefert mit Acetanhydrid auf dem Wasserbade Diacetamid und andere Produkte (BRUNNER, *B.* 47, 2677). NH_4SCN gibt mit Acetanhydrid auf dem Wasserbade „Dithiocyansäure" (S. 86) und gasförmige Produkte (JOHNSON, HILL, BAILEY, *Am. Soc.* 37, 2415). Rhodanwasserstoff reagiert in saurer Lösung mit Diazoessigester unter Bildung von Rhodanessigester $NC \cdot S \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$; Geschwindigkeit dieser Reaktion: HOLMBERG, *B.* 47, 165. Beim Eindampfen einer wäßr. Lösung von Kaliumrhodanid und β-Chlor-β-phenyl-äthylamin-hydrochlorid (WOLFHEIM, *B.* 47, 1448) oder β-Chlor-α-phenyl-äthylamin-hydrochlorid (GABRIEL, COLMAN, *B.* 47, 1872) entsteht 2-Imino-5-phenyl-thiazolidin (Syst. No. 4278). KSCN liefert mit Aminoaceton 2-Mercapto-4-methyl-imidazol (*Hptw.*, Syst No. 3562) (GABRIEL, PINKUS, *B.* 26, 2203), mit α.α'-Diamino-aceton 2-Mercapto-4-aminomethyl-imidazol (Syst. No. 3774) (PYMAN, *Soc.* 99, 671). NH_4SCN liefert mit Glykokoll und Acetanhydrid 2-Thio-1-acetyl-hydantoin; ähnlich reagieren auch andere α-Aminosäuren (JOHNSON, NICOLET, *Am. Soc.* 33, 1976; *Am.* 49, 197; Jo., *Am.* 49, 68; vgl. KOMATSU, *C.* 1911 II, 537). Beim Erhitzen von KSCN mit Aminoessigsäureäthylester auf 140—150° entsteht 2-Thio-hydantoin (Syst. No. 3587) (KLASON, *Ch. Z.* 14 Rep., 200). Beim Erhitzen von salzsaurem Aminoessigsäureäthylester mit KSCN in konzentrierter alkoholischer Lösung entsteht Thiohydantoinsäure-äthylester $H_2N \cdot CS \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ (HARRIES, WEISS, *A.* 327, 356, 371). Aus β-Amino-β-phenyl-isobuttersäure und KSCN bildet sich bei 140° 2-Thio-5-methyl-4-phenyl-4.5-dihydro-uracil (Syst. No. 3591) (POSNER, *A.* 389, 74). HSCN vereinigt sich in alkoh. Lösung mit 2-Phenyl-semicarbazid zur Verbindung $H_2N \cdot CS \cdot NH \cdot N(C_6H_5) \cdot CO \cdot NH_2$ (PELLIZZARI, *G.* 41 I, 31).

Rhodanide werden durch einige Pilzarten unter Entwicklung von H_2S zersetzt (KOSSOWICZ, v. GRÖLLER, *C.* 1913 I, 119; TANNER, *Am. Soc.* 40, 668).

Physiologische Wirkung von Rhodaniden: R. HUNT in A. HEFFTER, Handbuch der experimentellen Pharmakologie Bd. I [Berlin 1923], S. 817—831.

Analytisches. Rhodanwasserstoff wird als $HgSO_4 \cdot 2HgS$ nachgewiesen, indem man die Versuchslösung mit einer sauren $HgSO_4$-Lösung versetzt, wenn nötig, filtriert und das Filtrat aufkocht; der Niederschlag kann auch mikroskopisch identifiziert werden (DENIGÈS, *Bl.* [4] 17, 380). Nachweis als p-Nitro-benzylester (F: 85°): REID, *Am. Soc.* 39, 134; LYMAN, R., *Am. Soc.* 39, 702. Empfindlichkeit der Farbreaktion mit Co^{II}-Salzen in wäßr. Alkohol: GÓRSKI, *Z. anorg. Ch.* 81, 328. Empfindlichkeit der Ferrirhodanid-Reaktion: CURTMAN, HARRIS, *Am. Soc.* 38, 2623. Nachweis von Rhodaniden neben Cyaniden, Ferrocyaniden und Ferricyaniden durch Fällung mit $Zn(NO_3)_2$, wobei nur Rhodanide in Lösung bleiben: FEIGL, *Ch. Z.* 38, 1265. Über den Nachweis von SCN' neben anderen Anionen vgl. BÖTTGER, Qualitative Analyse [Leipzig 1925], S. 499; ferner WEBER, WINKELMANN, *Am. Soc.* 38, 2000; C., H., *Am. Soc.* 38, 2622. Nachweis und Bestimmung von Spuren HSCN durch Abspaltung von HCN mit Hilfe von Kaliumchromat und Schwefelsäure: CHELLE, *C. r.* 169, 973. — Bestimmung durch Oxydation in saurer Lösung mit $KBrO_3 + KBr$ und Zurücktitrieren des überschüssigen Broms: TREADWELL, MAYER, *Z. anorg. Ch.* 92, 127. Bestimmung neben Thiosulfat durch Oxydation mit H_2O_2, Titration der entstandenen Säure und Abziehen der mit Jod in besonderer Probe ermittelten Thiosulfat-Menge: CASOLARI, *G.* 40 II, 22. Zur Bestimmung von Rhodaniden in Koksofengasen bezw. Gaswasser fällt man die anwesenden Cyanverbindungen als Berlinerblau aus und bestimmt SCN' im Filtrat colorimetrisch (LECOCQ, *C.* 1911 I, 423; WEISSER, *C.* 1912 II, 1989) oder durch Titration mit $KMnO_4$ (RONNET, *C.* 1911 II, 1379) oder $AgNO_3$ (L.).

Salze des Rhodanwasserstoffs (Metallrhodanide).

Vorbemerkung. Die Rhodanide sind in der nachstehenden Reihenfolge aufgeführt: NH_4, Li, Na, K, Rb, Cs, Mg, Ca, Ba, Zn, Cd, Cu, Ag, Au, Al, Sn, Cr, Mo, U, Mn, Fe, Co, Ni, Pt, Hg, wobei Verbindungen, die mehrere Metalle enthalten, bei dem systematisch spätesten eingeordnet sind. Die Anordnung der Salze eines jeden Metalls richtet sich in erster Linie nach der Wertigkeit (z. B. Co^{II}-Salze vor Co^{III}-Salzen); bei gleicher Wertigkeit gehen einkernige Verbindungen den mehrkernigen voraus; unter einkernigen Verbindungen werden solche mit kleinerer Koordinationszahl vor solchen mit größerer Koordinationszahl abgehandelt.

— Am Anfang und Schluß längerer Salzreihen werden zur Erleichterung der Übersicht Zeichen ● bezw. ●● gesetzt.

Brechungsindices wäßr. Lösungen von Rhodaniden: HEYDWEILLER, *Ann. Phys.* [4] **41**, 504; vgl. DIXON, TAYLOR, *Soc.* **97**, 929. Reflexionsvermögen dieser Lösungen: GEHRTS, *Ann. Phys.* [4] **47**, 1083. Adsorption von Rhodaniden durch Kohle: RONA, MICHAELIS, *Bio. Z.* **94**, 245; durch Bariumsulfat: WEISER, SHERRICK, *J. phys. Chem.* **23**, 241. Ausflockende Wirkung und Adsorption von Rhodaniden: ISHIZAKA, *Ph. Ch.* **83**, 101, 103; VERNES, DOURIS, *C. r.* **167**, 972; MICHAELIS, RONA, *Bio. Z.* **94**, 231. In Rhodanid-Lösungen quellen Stärke, Eiweißstoffe, Cellulose usw. leichter als in vielen anderen Salzlösungen (SUPF, D.R.P. 221797; *C.* **1910** I, 2002; LEVITES, *C.* **1911** I, 741; v. WEIMARN, *C.* **1912** II, 817; FREUNDLICH, SEAL, *C.* **1913** I, 1013). Beweglichkeit des SCN'-Ions in Wasser bei 18°: 56,6 cm^2 Ω^{-1} (KOHLRAUSCH, s. LANDOLT-BÖRNSTEIN, Phys.-chem. Tabellen 5. Aufl. [Berlin 1923], S. 1104). Potentialdifferenzen an der Grenze von Rhodanidlösungen in Wasser gegen organische Lösungsmittel: BEUTNER, *Z. El. Ch.* **19**, 473; *Ph. Ch.* **87**, 399. Polarisation von Tantalanoden in geschmolzenen und gelösten Rhodaniden: GÜNTHER-SCHULZE, *Z. El. Ch.* **17**, 511.

NH_4SCN *(S. 149)*. Brechungsindices von Ammoniumrhodanid-Krystallen: BOLLAND, *M.* **31**, 400. Da Ammoniumrhodanid bereits unterhalb des Schmelzpunktes in Thioharnstoff übergeht, läßt sich der Schmelzpunkt nicht genau bestimmen; BRADLEY, ALEXANDER (*Am. Soc.* **34**, 21) fanden Schmelzpunkt 148°, ESCALES, KOEPKE (*J. pr.* [2] **87**, 271) Schmelzpunkt 149°; WASSILJEW (Ж. **42**, 424; *C.* **1910** II, 56) fand Schmelzpunkt 149,5°. Nach GOSSNER (*Z. Kr.* **38**, 137) ist NH_4SCN enantiotrop-dimorph, wobei der Übergangspunkt zwischen den beiden Modifikationen bei 92° liegt; nach WRZESNEWSKI (Ж. **43**, 1372; *Z. anorg. Ch.* **74**, 102) bildet es 3 Modifikationen, die unterhalb 90°, zwischen 90° und 120° bezw. oberhalb 120° beständig sind. Molekulare Verbrennungswärme bei konstantem Volum: 344 kcal (MATIGNON, *A. ch.* [6] **28**, 84). — Leicht löslich in flüssigem Ammoniak (s. a. unten) und flüssigem Schwefeldioxyd (FRIEDRICHS, *Am. Soc.* **35**, 1876; *Z. anorg. Ch.* **84**, 392). 100 g Äthylacetat lösen bei Zimmertemperatur ca. 3 g NH_4SCN (KRALL, *Soc.* **103**, 1386). 0,0752 g NH_4SCN lösen sich bei 18° in 1 g Acetonitril (NAUMANN, *B.* **47**, 249). Schwer löslich in Benzonitril (N., *B.* **47**, 1369). Löslichkeit in Dipropylamin: WALDEN, *C.* **1914** I, 218. Der Kryohydratpunkt liegt bei —25,2° und 41,95 Gew.-% NH_4SCN (WASSILJEW, Ж. **42**, 424; *C.* **1910** II, 56). Thermische Analyse der binären Systeme mit KSCN und mit Thioharnstoff: WRZ.; mit Thioharnstoff: ATKINS, WERNER, *Soc.* **101**, 1168; des ternären Systems mit Thioharnstoff und Wasser: SMITS, KETTNER, *C.* **1914** II, 824. Fließdruck der Gemische mit KSCN: WRZESNEWSKI, Ж. **43**, 1388; *Z. anorg. Ch.* **74**, 117. Absorptionsspektrum in Lösung: MACBETH, STEWART, WRIGHT, *Soc.* **101**, 603. Dichte und elektrisches Leitvermögen wäßr. Lösungen: HEYDWEILLER, *Ann. Phys.* [4] **37**, 749. Elektrisches Leitvermögen in Wasser: WATKINS, JONES, *Am. Soc.* **37**, 2632; BONGIOVANNI, *C.* **1911** II, 1915; in flüssigem Schwefeldioxyd: FRANKLIN, *J. phys. Chem.* **15**, 687; in Dipropylamin: WALDEN, *C.* **1914** I, 218; in Anilin: PEARCE, *J. phys. Chem.* **19**, 24; in Pyridin: P., *J. phys. Chem.* **19**, 35. Über die Umwandlung in Thioharnstoff und Guanidinrhodanid beim Erhitzen s. S. 39, 73. Geschwindigkeit der Reaktion mit Anilin bei 130°: DUNSTAN, MUSSELL, *Soc.* **99**, 567. — Durch thermische Analyse sind folgende Verbindungen mit Ammoniak nachgewiesen: $NH_4SCN + 3NH_3$ (F: —38°), $NH_4SCN + 6NH_3$ (F: —76°), $NH_4SCN + 8NH_3$ (F: ca. —87°); wahrscheinlich ist die Existenz von $NH_4SCN + NH_3$, $NH_4SCN + 6^1/_2NH_3$ und $NH_4SCN + 7NH_3$ (BRADLEY, ALEXANDER, *Am. Soc.* **34**, 17). Über ein amorphes Kondensationsprodukt mit Formaldehyd vgl. SCHMERDA, *Z. ang. Ch.* **30**, 176. — Verbindung mit Hexamethylentetramin s. Ergw. Bd. I, S. 308.

LiSCN *(S. 150)*. Dispersion wäßr. Lösungen von LiSCN im Ultraviolett: HEYDWEILLER, GRUBE, *Ann. Phys.* [4] **49**, 657.

NaSCN *(S. 150)*. F: 323° (WRZESNEWSKI, Ж. **43**, 1368; *Z. anorg. Ch.* **74**, 99). Fließdruck bei 15—20°: KURNAKOW, SHEMTSCHUSHNY, Ж. **45**, 1033; *C.* **1913** II, 1725. Thermische Analyse und Fließdruck des Systems mit KSCN: WR., Ж. **43**, 1367, 1390; *Z. anorg. Ch.* **74**, 98, 119. Elektrisches Leitvermögen in Wasser: WATKINS, JONES, *Am. Soc.* **37**, 2628; in Alkohol: DHAR, BHATTACHARYYA, *Z. anorg. Ch.* **82**, 358; in Acetessigester: GAGNAUX, vgl. KRAUS, BRAY, *Am. Soc.* **35**, 1379; in Pyridin: OTTIKER, vgl. KR., BR., *Am. Soc.* **35**, 1387; DUTOIT, DUPERTHUIS, *J. Chim. phys.* **6**, 716. — Verbindung mit Hexamethylentetramin s. Ergw. Bd. I, S. 308.

KSCN *(S. 150)*. Brechungsindices von Kaliumrhodanid-Krystallen: BOLLAND, *M.* **31**, 392. F: 173,8° (WAGNER, ZERNER, *M.* **31**, 838), 174,2° (WASSILJEW, Ж. **42**, 425; *C.* **1910** II, 56), 179,0° (WRZESNEWSKI, Ж. **43**, 1368; *Z. anorg. Ch.* **74**, 99). KSCN ist enantiotrop-dimorph;

der Umwandlungspunkt liegt bei 146° (GOSSNER, *Z. Kr.* **38**, 137), 143° (WR.). Fließdruck bei 20—95°: KURNAKOW, SHEMTSCHUSHNY, Ж. **45**, 1021; *C.* **1913** II, 1725. — Sehr leicht löslich in flüssigem Ammoniak, leicht in flüssigem Schwefeldioxyd (FRIEDRICHS, *Am. Soc.* **35**, 1875; *Z. anorg. Ch.* **84**, 390). 0,1131 g KSCN lösen sich bei 18° in 1 g Acetonitril (NAUMANN, *B.* **47**, 249). Schwer löslich in Benzonitril (N., *B.* **47**, 1369). Löslich in Pyridin bei ca. 10° zu 2,2% (W., Z.). Der Kryohydratpunkt liegt bei —31,2° und 50,23 Gew.-% KSCN (WASSILJEW, Ж. **42**, 424; *C.* **1910** II, 56). Einfluß auf die Krystallisationsgeschwindigkeit von Wasser: WALTON, BRANN, *Am. Soc.* **38**, 1165. Thermische Analyse der binären Systeme mit NH_4SCN (ununterbrochene Mischkrystallreihe), NaSCN (Eutektikum bei 123° und 30 Mol.-% NaSCN) und RbSCN: WRZESNEWSKI, Ж. **43**, 1367; *Z. anorg. Ch.* **74**, 98. Thermische Analyse des Systems mit Pyridin: WAGNER, ZERNER, *M.* **31**, 837. Fließdruck der binären Systeme mit NH_4SCN, NaSCN und RbSCN: WRZESNEWSKI, Ж. **43**, 1388; *Z. anorg. Ch.* **74**, 117. Diffusion und Osmose in Wasser: BARTELL, HOCKER, *Am. Soc.* **38**, 1045. Elektrische Leitfähigkeit von KSCN in Wasser zwischen 35° und 65°: HOSFORD, JONES, *Am.* **46**, 258; in Methanol bei 0° und 25°: KREIDER, JONES, *Am.* **46**, 577; in Methanol und Äthylalkohol bei 0° und 25°: K., J., *Am.* **45**, 299. Leitfähigkeit und Viscosität der Lösungen in Formamid: DAVIS, PUTNAM, JONES, *C.* **1916** I, 877. Leitfähigkeit der Lösungen in Pyridin: OTTIKER, vgl. KRAUS, BRAY, *Am. Soc.* **35**, 1387; DUTOIT, DUPERTHUIS, *J. Chim. phys.* **6**, 717; PEARCE, *J. phys. Chem.* **19**, 34. — $KSCN + {}^1/_2SO_2$. Gelb. Dissoziationstemperatur bei 760 mm: 49° (EPHRAIM, KORNBLUM, *B.* **49**, 2008). — $KSCN + SO_2$. Gelb. Dissoziationstemperatur bei 760 mm: 12,5° (E., K.). — Verbindung mit Hexamethylentetramin s. Ergw. Bd. I, S. 308.

RbSCN *(S. 151)*. Fließdruck bei 15—20°: KURNAKOW, SHEMTSCHUSHNY, Ж. **45**, 1033; *C.* **1913** II, 1725. Thermische Analyse des Systems mit KSCN (ununterbrochene Mischkrystallreihe): WRZESNEWSKI, Ж. **43**, 1374; *Z. anorg. Ch.* **74**, 104. Fließdruck von Gemischen mit KSCN: W., Ж. **43**, 1389; *Z. anorg. Ch.* **74**, 118. — $RbSCN + {}^1/_2SO_2$. Gelb. Dissoziationstemperatur bei 760 mm: 31,5° (EPHRAIM, KORNBLUM, *B.* **49**, 2008). — $CsSCN + {}^1/_2SO_2$. Gelb. Dissoziationstemperatur bei 760 mm: 19° (E., K.).

$Mg(SCN)_2$. Verbindung mit Hexamethylentetramin s. Ergw. Bd. I, S. 309. — $Ca(SCN)_2 + {}^1/_2SO_2$. Gelb. Dissoziationstemperatur bei 760 mm: 34° (EPHRAIM, KORNBLUM, *B.* **49**, 2008). — $Ba(SCN)_2$. Verbindung mit Hexamethylentetramin s. Ergw. Bd. I, S. 309.

$Zn(SCN)_2$ *(S. 152)*. *B.* Aus Rhodan und Zinkdiäthyl in Äther, neben Äthylrhodanid (SÖDERBÄCK, *A.* **419**, 269; vgl. *A.* **419**, 246). — $Zn(SCN)_2 + 2NH_3$ *(S. 152)* (EPHRAIM, BOLLE, *B.* **48**, 64?; E., *B.* **52**, 963). — $Zn(SCN)_2 + 4NH_3$. *B.* Aus $Zn(SCN)_2 + 2NH_3$ und Ammoniakgas bei Zimmertemperatur (E., B.). Dissoziationstemperatur bei 760 mm: 88° (E., B.; vgl. E.). — $Zn(SCN)_2 + 6NH_3$. *B.* Aus $Zn(SCN)_2 + 2NH_3$ und Ammoniakgas bei —16° (E.). Dissoziationstemperatur bei 760 mm: 1° (E., B.). — $Cd(SCN)_2$ *(S. 152)*. *B.* Unrein aus metallischem Cadmium und Rhodan in einem Schwefelkohlenstoff-Alkohol-Gemisch (SÖDERBÄCK, *A.* **419**, 247).

CuSCN *(S. 153)*. Elektrische Leitfähigkeit von komplexen Salzen mit NH_4SCN und KSCN in Wasser: DHAR, *Z. anorg. Ch.* **85**, 46. Nimmt aus Ammoniak-Gas bei Zimmertemperatur und 1 Atm. unter Blauwerden ca. 1 Mol NH_3 auf und hält es auch im Vakuum fest (PETERS, *Z. anorg. Ch.* **77**, 183). Nimmt aus Ammoniak-Gas bei —5° 2 Mol NH_3 auf und wird dabei hellgelbbraun (EPHRAIM, *B.* **52**, 239). Wird in flussigem Ammoniak unter Bildung eines Ammoniakats braun (FRIEDRICHS, *Z. anorg. Ch.* **84**, 397; *Am. Soc.* **35**, 1880). — $Cu(SCN)_2$. *B.* Aus CuSCN und Rhodan in CCl_4 oder Wasser (SÖDERBÄCK, *A.* **419**, 292). Beim Zusatz von $CuCl_2$ zu einer wäßr. Lösung von KSCN entsteht Cuprirhodanid, das sich zu Cuprorhodanid, CO_2, NH_3, Harnstoff, HCN, HSCN und H_2SO_4 zersetzt; beim Versetzen von KSCN mit Kupferacetat in Wasser wird außerdem Cyan entwickelt (PHILIP, BRAMLEY, *Soc.* **109**, 597). — $Cu(SCN)_2 + 2NH_3$. Zersetzt sich in Ammoniakatmosphäre bei ca. 127° (EPHRAIM, *B.* **52**, 945, 954). — $Cu(SCN)_2 + 4NH_3$. Dissoziationstemperatur bei Atmosphärendruck: ca. 101° (E.; vgl. EPHRAIM, BOLLE, *B.* **48**, 1774). — $Cu(SCN)_2 + 5NH_3$. Dissoziationstemperatur bei Atmosphärendruck: ca. 3° (E.). — $Cu(SCN)_2 + 6NH_3$. Dissoziationstemperatur bei Atmosphärendruck: ca. —15° (E., B.; vgl. E.). — Verbindung mit Hexamethylentetramin s. Ergw. Bd. I, S. 308.

AgSCN *(S. 154)*. *B.* In geringer Menge aus Silber und Rhodan in Äther (SÖDERBÄCK, *A.* **419**, 262). Löslichkeitsprodukt von AgSCN in Wasser (potentiometrisch bestimmt): $0,49 \times 10^{-12}$ bei 18°, $1,16 \times 10^{-12}$ bei 25° (KIRSCHNER, *Ph. Ch.* **79**, 245). Löslichkeit in Wasser bei 21° (colorimetrisch nach Reduktion zu kolloidem Silber bestimmt): 0,00025 g/l (WHITBY,

Z. anorg. Ch. **67**, 108). Leitfähigkeit in Pyridin bei 25°: MATHEWS, JOHNSON, *J. phys. Chem.* **21**, 301. Lichtempfindlichkeit: KROPF, *C.* **1919** IV, 168. Gleichgewicht $AgSCN + KBr \leftrightarrows KSCN + AgBr$ in Wasser und wäßr. Mannitlösungen: PISSARSHEWSKI, LITWIN, Ж. **42**, 1066; *C.* **1910** II, 1851. Nimmt aus Ammoniak-Gas bei Zimmertemperatur und 1 Atm. ca. 2 Mol NH_3 auf; verliert sie im Vakuum (PETERS, *Z. anorg. Ch.* **77**, 154).

Goldrhodanide entstehen anscheinend bei längerer Einw. flüssigen Rhodans auf Gold; das Reaktionsprodukt löst sich zum Teil in Äther mit braunroter Farbe, die vermutlich von $Au(SCN)_3$ herrührt; der grünliche Rückstand, vermutlich in der Hauptsache aus AuSCN bestehend, löst sich zum Teil in wäßr. Kaliumrhodanid-Lösung (SÖDERBÄCK, *A.* **419**, 263). — $KAu(SCN)_2$ *(S. 155)*. Nimmt aus Ammoniak-Gas bei Zimmertemperatur und 1 Atm. ca. 5 Mol NH_3 auf, wovon 3 im Vakuum entweichen (PETERS, *Z. anorg. Ch.* **77**, 155). — $KAu(SCN)_4$ *(S. 156)*. Nimmt aus Ammoniak-Gas mehrere Mol NH_3 auf und hält davon auch im Vakuum 4 Mol fest (P.).

$Al(SCN)_3 + 2(C_2H_5)_2O$(?). *B.* Durch Einw. von Rhodan auf Aluminium in Äther (SÖDERBÄCK, *A.* **419**, 249). — Sehr hygroskopische Tafeln (aus Äther). Zersetzt sich beim Erhitzen. Löslich in Alkohol, Äther, CS_2.

$Sn(SCN)_2$ *(S. 156)*. *B.* Aus $SnSO_4$ und $Pb(SCN)_2$ in Wasser (SÖDERBÄCK, *A.* **419**, 290). Weiße Krystalle. Ziemlich schwer löslich in kaltem Wasser, löslich in Alkohol und Salzsäure. An der Luft beständig. — $Sn(SCN)_4 + 2(C_2H_5)_2O$. *B.* Rein weiß aus $Sn(SCN)_2$ und Rhodan in einer Äther-Schwefelkohlenstoff-Lösung (S., *A.* **419**, 292). Gelblich aus Zinn und Rhodan in einer Äther-Schwefelkohlenstoff-Lösung (S., *A.* **419**, 253). Krystallinisch. In zugeschmolzenem Röhrchen wochenlang haltbar. Verliert Äther im Vakuum unter Braunfärbung. Zerfließt an der Luft.

$Pb(SCN)_2$ *(S. 157)* (REID, *Am.* **43**, 170). Löslich in Pyridin (NELSON, *Am. Soc.* **35**, 660).

$As(SCN)_3$. *B.* In unreinem Zustande bei Einw. von Rhodan in CS_2 auf Arsen (SÖDERBÄCK, *A.* **419**, 256) oder bei Einw. von $AsCl_3$ auf ein Metallrhodanid (MIQUEL, *A. ch.* [5] **11**, 351).

●$H_3[Cr(SCN)_6]$ (Chromirhodanwasserstoffsäure) *(S. 159)*. *B.* Aus dem Bariumsalz mit verd. Schwefelsäure unter Eiskühlung; die freie Säure wird ausgeäthert (SCAGLIARINI, *G.* **48** II, 76; *R. A. L.* [5] **27** I, 442). Rotes Öl. Zersetzt sich oberhalb 40° unter Bildung von Blausäure und knoblauchartig riechenden Dämpfen. Elektrische Leitfähigkeit der wäßr. Lösung: Sc. — $Na_3[Cr(SCN)_6]$. Die krystallographischen Angaben von BLASS und STEINMETZ beziehen sich auf das Dodekahydrat $Na_3[Cr(SCN)_6] + 12H_2O$ (BLASS, *Z. Kr.* **48**, 25). — $K_3[Cr(SCN)_6] + 4H_2O$. Magnetische Susceptibilität [1]: ROSENBOHM, *Ph. Ch.* **93**, 701. Leitvermögen wäßr. Lösungen: DHAR, *Z. anorg. Ch.* **80**, 53. — Komplexverbindungen von chromirhodanwasserstoffsauren Salzen mit Hexamethylentetramin s. Ergw. Bd. I, S. 309, 310. ●● — $NH_4[Cr(NH_3)_2(SCN)_4] + H_2O$. Gibt mit Bromwasser $[Cr(NH_3)_2(H_2O)_2Br_2]Br$ (WERNER, *A.* **406**, 276). Umsetzung mit Kaliumamid in flüssigem Ammoniak: BOHART, *J. phys. Chem.* **19**, 562. — $H[Cr(OH)(NH_3)_2(SCN)_3] + H_2O$. So wird das Salz $[Cr(NH_3)_2(H_2O)(SCN)_3] + H_2O$ *(S. 158)* formuliert (WERNER, *B.* **49**, 1541). Liefert mit Anilin und anderen Basen Salze wie $C_6H_5 \cdot NH_3[Cr(OH)(NH_3)_2(SCN)_3]$ usw. — $K[Cr(NH_3)_2(SCN)_4]$. Magnetische Susceptibilität: ROSENBOHM, *Ph. Ch.* **93**, 701. — $[Cr(NH_3)_3(SCN)_3]$. Magnetische Susceptibilität: R. — $[CrBr_2(H_2O)(NH_3)_3]SCN$. Grüne Krystalle (WERNER, *B.* **43**, 2292). — $[Cr_3(OH)_2(CH_3 \cdot CO_2)_6(SCN)] + 3H_2O$. Grüne mikroskopische Blättchen (WEINLAND, BÜTTNER, *Z. anorg. Ch.* **75**, 342).

$NH_4SCN + (NH_4)_2O \cdot 4MoO_3 + 5H_2O$. *B.* Aus Ammoniummolybdat oder Ammoniumtetramolybdat und Ammoniumrhodanid in Essigsäure (BARBIERI, *R. A. L.* [5] **28**, I, 392). Gelbe Nadeln. — $KSCN + K_2O \cdot 4MoO_3 + 5H_2O$. Citronengelbe Nadeln (B.). — Das Salz $KSCN + K_2Mo_3O_{10} + 4H_2O$ von PÉCHARD *(Hptw. Bd. III, S. 161)* konnte nicht erhalten werden (B.). — Verbindungen von $Mo(OH)_3(SCN)_2$, $Mo(OH)_2(SCN)_2$ und $MoO(OH)_2(SCN)$ mit Hexamethylentetramin s. Ergw. Bd. I, S. 309.

$UO_2(SCN)_2 + 8H_2O$. *B.* Aus UO_2SO_4 und $Ba(SCN)_2$ (PASCAL, *C. r.* **158**, 1672). Orangegelbe, zerfließliche Nadeln. Leicht löslich in Alkohol, Äther, Aceton. — $UO_3 + 5UO_2(SCN)_2 + aq$. *B.* Durch Fällung wäßr. Uranylrhodanidlösungen mit Pyridin (P.). — $UO_2(SCN)_2 + 3NH_4SCN + 6H_2O$ (P.). — $UO_2(SCN)_2 + 5NH_4SCN + 2H_2O$ (P.). — $UO_2(SCN)_2 + Ba(SCN)_2 + 6H_2O$ (P.).

$Mn(SCN)_2$. Verbindung mit Hexamethylentetramin s. Ergw. Bd. I, S. 310.

$[Fe(NH_3)_6](SCN)_2$. *B.* Aus Tetrapyridinoferrorhodanid $[Fe(C_5H_5N)_4](SCN)_2$ und trocknem Ammoniak (SPACU, *C.* **1914** II, 609). Gelbes Pulver, sehr hygroskopisch und unbeständig. —

[1]) Bezieht sich auf das getrocknete Salz (ROSENBOHM, Priv.-Mitt.).

Ferrirhodanid. Zur Konstitution vgl. BONGIOVANNI, *C.* **1911** II, 1915. Das wasserfreie Ferrirhodanid $Fe(SCN)_3$ entsteht anscheinend, wenn auch nicht rein, beim Schütteln von reduziertem Eisen mit einer äther. Lösung von Rhodan; es bildet dunkelviolette Kryställchen, riecht nach HSCN, zerfließt an der Luft, ist in Wasser und Alkohol löslich (SÖDERBÄCK, *A.* **419**, 259). Optisches Verhalten der Krystalle eines Ferrirhodanids: BOLLAND, *M.* **31**, **404**. Ferrirhodanid wird durch Wasser langsam unter Bildung von $Fe(SCN)_2$, HSCN, CO_2, H_2SO_4 und NH_3 zersetzt; Geschwindigkeit dieser Reaktion in Gegenwart von H_2SO_4 und Neutralsalzen bei 25° und 40°: PHILIP, BRAMLEY, *Soc.* **103**, 795. — $K_3[Fe(SCN)_6]$ + aq. Beschleunigt die Oxydation von KI durch H_2O_2 (WOLFF, DE STOECKLIN, *C. r.* **153**, 139, 220). — Verbindungen von $Fe(SCN)_3$ mit Hexamethylentetramin s. Ergw. Bd. I, S. 310. Verbindungen von $Fe(SCN)_3$ mit Pyridin, Chinolin, Antipyrin: BARBIERI, PAMPANINI, *R. A. L.* [5] **19** II, 593.

$Co(SCN)_2$ *(S. 162)*. *B.* Entsteht (als Alkoholat?) bei Einw. von Rhodan auf Kobalt in Alkohol (SÖDERBÄCK, *A.* **419**, 262). Das wasserfreie $Co(SCN)_2$ ist braungelb (HANTZSCH, SHIBATA, *Z. anorg. Ch.* **73**, 310). Ist in siedendem Alkohol monomolekular, in erstarrendem Urethan ca. 1,5-molekular, in erstarrendem Wasser dissoziiert (H., SH.). Absorptionsspektrum in Äthylalkohol und Amylalkohol bei verschiedenen Temperaturen; Absorptionsspektrum in Wasser: H., SH. Absorptionsspektrum in Wasser bei verschiedenen Temperaturen: JONES, STRONG, *Am.* **43**, 112. Absorptionsspektrum von Gemischen mit $HgCl_2$ in Alkohol: H., SH. — $Co(SCN)_2 + 2C_2H_5 \cdot OH$. Purpurfarbige Krystalle (H., SH.). — Verbindungen von $Co(SCN)_2$ mit Hexamethylentetramin s. Ergw. Bd. I, S. 310. — $K_2[Co(SCN)_4]$. Absorptionsspektra in Wasser, Alkohol und feuchtem Äther: HANTZSCH, SHIBATA, *Z. anorg. Ch.* **73**, 318; in organischen Lösungsmitteln: v. ZAWIDZKI, *C.* **1910** I, 1426. Leitvermögen und Hydrolyse in wäßr. Lösung: DHAR, *Z. anorg. Ch.* **80**, 52. — $[Co(NH_3)_3(O_2C \cdot CO_2)(SCN)]$. *B.* Aus $[Co(C_2O_4)(NH_3)_3(H_2O)]NO_3 + H_2O$ (Ergw. Bd. II, S. 229) beim Erwärmen mit Wasser und überschüssigem Kaliumrhodanid (WERNER, *A.* **405**, 236). Dunkelrote rhomboederförmige Krystalle. Liefert bei der Oxydation mit Chlor $[Co(C_2O_4)(NH_3)_3(H_2O)]_2SO_4 + H_2O$. — $[Co(NH_3)_4(NO_2)(SCN)]Br$. Magnetische Susceptibilität: ROSENBOHM, *Ph. Ch.* **93**, 696. — $[Co(NH_3)_4(NO_2)(SCN)]SCN$. Magnetische Susceptibilität: R. — $[Co(NH_3)_5(SCN)]SO_4 + 2H_2O$. Magnetische Susceptibilität: ROSENBOHM, *Ph. Ch.* **93**, 696. — $[Cl(NH_3)_4Co(NH_2)Co(NH_3)_4(SCN)](SCN)_3$. Braunrote Krystalle (WERNER, *A.* **375**, 48). — $[(NH_3)_3Co(OH)_2(CH_3 \cdot CO_2) \cdot Co(NH_3)_3](SCN)_3 + H_2O$. Rotes Krystallpulver. Ziemlich leicht löslich in Wasser (W., *A.* **375**, 117).

$Ni(SCN)_2$ *(S. 164)*. Das wasserfreie Nickelrhodanid entsteht anscheinend bei Einw. von Rhodan auf Nickel in Alkohol-Tetrachlorkohlenstoff-Gemisch (SÖDERBÄCK, *A.* **419**, 262). — $Ni(SCN)_2 + 2NH_3$. *B.* Aus $Ni(SCN)_2$ und NH_4SCN bei langsamem Eindunsten ihrer wäßr. Lösung (BOHART, *J. phys. Chem.* **19**, 557). Grünlichblaue Krystalle. — $Ni(SCN)_2 + 3NH_3$. *B.* In mit NH_4SCN versetzten gesättigten wäßr. Lösungen von $Ni(SCN)_2 + 4NH_3$ an der Luft (B., *J. phys. Chem.* **19**, 555; vgl. PETERS, *B.* **41**, 3178). Tiefblaue rhombisch-bipyramidale Krystalle. — $Ni(SCN)_2 + 4NH_3$. *B.* Aus wäßr. Lösungen von $NiSO_4$, NH_4SCN und NH_4OH (B., *J. phys. Chem.* **19**, 553). Saphirblaue monoklin-prismatische Krystalle. — $Ni(SCN)_2 + 5^1/_2NH_3$. *B.* Beim Sättigen einer konz. Ammoniak-Lösung mit $Ni(SCN)_2$ (B., *J. phys. Chem.* **19**, 557). Violettblaue Tafeln. — $Ni(SCN)_2 + 6NH_3$. *B.* Aus $Ni(SCN)_2 + 4NH_3$ in Ammoniak-Gas (PETERS, *B.* **41**, 3178; EPHRAIM, *B.* **46**, 3110). Druck des Ammoniak-Dampfes zwischen 45° und 84°: EPH. — $Ni(SCN)_2 + 8^1/_2NH_3$. *B.* Beim Eindunsten einer Lösung von $Ni(SCN)_2$ in flüssigem Ammoniak (B., *J. phys. Chem.* **19**, 558). Violettblau. Geht bei Zimmertemperatur in $Ni(SCN)_2 + 5^1/_2NH_3$ über. Ammoniakdampfdruck bei —40°: ca. 75 mm. — Verbindungen von $Ni(SCN)_2$ mit Hexamethylentetramin s. Ergw. Bd. I, S. 310.

$K_2[Pt(SCN)_4]$ *(S. 165)*. Nimmt aus Ammoniak-Gas bei Zimmertemperatur und 1 Atm. ca. 2 Mol NH_3 auf, die auch im Vakuum festgehalten werden (PETERS, *Z. anorg. Ch.* **77**, 173). — $Cu[Pt(SCN)_4]$. Braunschwarz. Nimmt aus Ammoniak-Gas bei Zimmertemperatur und 1 Atm. ca. 8 Mol NH_3 auf, wovon 6 Mol noch im Vakuum festgehalten werden (P.). — $Ag_2[Pt(SCN)_4]$. Nimmt aus Ammoniak-Gas bei Zimmertemperatur und 1 Atm. ca. 6 Mol NH_3 auf, wovon 4 Mol auch im Vakuum festgehalten werden (P.). — $[Pt((C_2H_5 \cdot CH_2)_2S)_2(SCN)_2]$. F: 70° (RUDELIUS, Acta Univers. Lund. **22** [1885/6], 2. Abt. Abhandl. IV, S. 22). — $(NH_4)_2[Pt(SCN)_6]$. Krystallographisches: BILLOWS, *Z. Kr.* **50**, 510. Nimmt aus Ammoniak-Gas bei Zimmertemperatur und 1 Atm. ca. 15 Mol NH_3 auf und behält davon auch im Vakuum 6 Mol (P., *Z. anorg. Ch.* **77**, 179). — $Na_2[Pt(SCN)_6] + 2H_2O$. Isomorph mit dem entsprechenden Kaliumsalz (?) (B.). — $K_2[Pt(SCN)_6]$. Dunkelcarminrot, hexagonal-holoedrisch (B.). — $K_2[Pt(SCN)_6] + 2H_2O$. Hellcarminrot, rhombisch-bipyramidal (B.). — $Ba[Pt(SCN)_6]$. Nimmt aus Ammoniak-Gas bei Zimmertemperatur und 1 Atm. ca.

12 Mol NH_3 auf und hält 6 Mol davon auch im Vakuum fest (P.). — $Zn[Pt(SCN)_6]$. Orangerote Prismen (P.). Nimmt aus Ammoniak-Gas bei Zimmertemperatur und 1 Atm. ca. 15 Mol NH_3 auf und hält 8 Mol davon auch im Vakuum fest (P.). — $Cd[Pt(SCN)_6]$. Dunkelrot (P.). Nimmt aus Ammoniak-Gas bei Zimmertemperatur und 1 Atm. ca. 18 Mol NH_3 auf und hält davon auch im Vakuum 9 Mol fest (P.). — $Cu[Pt(SCN)_6]$. Dunkelbraun (P.). Nimmt aus Ammoniak-Gas bei Zimmertemperatur und 1 Atm. ca. 15 Mol NH_3 auf und behält davon auch im Vakuum 8 Mol (P.). — $Au_2[Pt(SCN)_6]_3$. Nimmt aus Ammoniak-Gas bei Zimmertemperatur und 1 Atm. ca. 30 Mol NH_3 auf und hält 12 Mol davon auch im Vakuum fest (P.). — $Tl_2[Pt(SCN)_6]$. Orangerot (P.). Nimmt aus Ammoniak-Gas bei Zimmertemperatur und 1 Atm. ca. 9 Mol NH_3 auf, wovon 6 Mol auch im Vakuum festgehalten werden (P.). — $Mn[Pt(SCN)_6]$. Leuchtend rot (P.). Nimmt aus Ammoniak-Gas bei Zimmertemperatur und 1 Atm. ca. 18 Mol NH_3 auf, wovon ca. 9 Mol auch im Vakuum festgehalten werden (P.). — $Co[Pt(SCN)_6]$. Orangefarben (P.). Nimmt aus Ammoniak-Gas bei Zimmertemperatur und 1 Atm. ca. 14 Mol NH_3 auf und hält 10 Mol davon auch im Vakuum fest (P.). — $Ni[Pt(SCN)_6]$. Orangegelb (P.). Nimmt aus Ammoniak-Gas bei Zimmertemperatur und 1 Atm. ca. 18 Mol NH_3 auf und hält 10 Mol davon auch im Vakuum fest (P.). ●●

HgSCN *(S. 166)*. *B.* Aus Rhodan und Quecksilber in Tetrachlorkohlenstoff (Söderbäck, *A.* **419**, 248). Gelblichweißes Pulver (S.). Feuchtes Mercurorhodanid wird im ultravioletten Licht braun (Pougnet, *C. r.* **161**, 350). — $Hg(SCN)_2$. *B.* Aus HgSCN und Rhodan in CS_2 oder CCl_4 (S., *A.* **419**, 289). Lichtabsorption der alkoh. Lösungen im Ultraviolett: Ley, Fischer, *Z. anorg. Ch.* **82**, 335. — ● $Y[Hg(SCN)(CN)_2]_3 + 12H_2O$. Triklin pinakoidal (Topsöe, *Bihang till Svenska Vet.-Akad. Handlingar* **2**, No. 5, S. 14; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **2**, 15). D: 2,544 (T.). — $La[Hg(SCN)(CN)_2]_3 + 12H_2O$. Monoklin prismatisch (Topsöe, S. 12; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **2**, 13). D: 2,691 (T.). — $Ce[Hg(SCN)(CN)_2]_3 + 12H_2O$. Monoklin prismatisch (Topsöe, S. 13; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **2**, 13). D: 2,692 (T.). — $Di[Hg(SCN)(CN)_2]_3 + 12H_2O$. Hellrote Nadeln (Cleve, *Bihang till Svenska Vet.-Akad. Handlingar* **2**, No. 8, S. 11). Rhombisch bipyramidal (Topsöe, S. 17; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **2**, 14). D: 2,697 (T.). Leicht löslich in heißem Wasser, schwer in kaltem Wasser (Cl.). — $Er[Hg(SCN)(CN)_2]_3 + 12H_2O$. Triklin pinakoidal (Topsöe, S. 16; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **2**, 14). D: 2,740 (T.). — $(HO)_3Th[Hg(SCN)(CN)_2] + H_2O$. Weißes Pulver (Cleve, *Bl.* [2] **21**, 119). — $HO\cdot Th[Hg(SCN)(CN)_2]_3 + 12H_2O$. Perlmutterglänzende Schuppen (Cleve, *Bl.* [2] **21**, 119). ●● — $Zn[Hg(SCN)_4]$. Verwendung zur Bestimmung von Zink: Jamieson, *Am. Soc.* **40**, 1036. — $Mn[Hg(SCN)_4]$. Kleine Krystallkörner. Luftbeständig; leicht löslich in Wasser und Salzsäure (Nordström, *Öf. Sv.* **1871**, 470; *B.* **4**, 989). — $2Mn[Hg(SCN)_4] + Hg(SCN)_2 + 3H_2O$. Farblose Tafeln. Löslich in Wasser und Salzsäure (Nordström, *Öf. Sv.* **1871**, 470; *B.* **4**, 989). — $Co[Hg(SCN)_4]$ *(S. 168)*. Ist nach Hantzsch, Shibata (*Z. anorg. Ch.* **73**, 314) $Hg[Co(SCN)_4]$. Unlöslich in neutralen Lösungsmitteln, wird durch heißes Wasser und Mineralsäuren zersetzt (H., Sh.). Leitvermögen wäßr. Lösungen: Dhar, *Z. anorg. Ch.* **80**, 51. — $Hg(SCN)_2 + Co(SCN)_2 + 3HgCl_2$. *B.* Aus $Co(SCN)_2$ und $HgCl_2$ beim Eindampfen der alkoh. Lösung (H., Sh.). Aus $Hg[Co(SCN)_4]$ und $HgCl_2$ in wenig warmem Wasser (H., Sh.). Hellrosa. Absorptionsspektrum in Alkohol: H., Sh.

Hexamethylentetraminrhodanid $C_6H_{12}N_4 + HSCN$ s. Ergw. Bd. I, S. 314. — Guanidiniumrhodanid $CH_5N_3 + HSCN$ *(S. 169)*. *B.* Neben anderen Produkten aus Thioharnstoff beim Kochen mit Pyridin (Raffo, Balduzzi, *G.* **47** I, 69). Aus Dicyandiamid oder Melamin durch Erhitzen mit Ammoniumrhodanid (Stickstoffwerke, D.R.P. 222552; *C.* **1910** II, 120; *Frdl.* **10**, 105). Geschwindigkeit der Bildung aus Ammoniumrhodanid allein bei 195—212°: Krall, *Soc.* **103**, 1386; s. a. S. 39. — Optisches Verhalten der Krystalle: Bolland, *M.* **31**, 408. 100 g Essigester lösen bei Zimmertemperatur ca. 20 g, beim Sieden ca. 40 g Guanidiniumrhodanid (K.). Hitzezersetzung (auch in Gegenwart von H_2S): K. — Triaminoguanidiniumrhodanid $CH_8N_6 + HSCN$. *B.* Aus Hydrazinhydrat und Guanidiniumrhodanid in siedendem Alkohol (Pellizzari, Gaiter, *G.* **44** II, 84). Nadeln (aus Alkohol). F: 136°. Leicht löslich in Alkohol und Wasser.

Umwandlungsprodukt unbekannter Konstitution von Rhodanwasserstoff.

Kanarin $(C_8H_6ON_8S_7)_x$ *(S. 170)*. Verwendung des Kupfer- und Blei-Salzes (im Gemisch mit Perchlorat) als Initialsprengstoff: Calvet, D.R.P. 263231; *C.* **1913** II, 836.

N-Derivate des Thiocarbimids R·N:CS.

Acetylthiocarbimid $C_3H_3ONS = CH_3\cdot CO\cdot N:CS$ *(S. 173)*. Gibt mit Aldehydammoniak in Aceton die Verbindung $C_5H_8ON_2S$ (s. bei Aldehydammoniak, Syst. No. 3796) (Dixon, Taylor, *Soc.* **109**, 1261).

Carbomethoxythiocarbimid $C_3H_3O_2NS = CH_3 \cdot O \cdot CO \cdot N:CS$ *(S. 174)*. Gibt mit Aldehydammoniak die Verbindung $C_5H_8O_2N_2S$ (s. bei Aldehydammoniak, Syst. No. 3796) (DIXON, TAYLOR, *Soc.* **109**, 1261).

Carbäthoxythiocarbimid $C_4H_5O_2NS = C_2H_5 \cdot O \cdot CO \cdot N:CS$ *(S. 174)*. Gibt mit Aldehydammoniak die Verbindung $C_6H_{10}O_2N_2S$ (s. bei Aldehydammoniak, Syst. No. 3796) (DIXON, TAYLOR, *Soc.* **109**, 1260).

Alkylester des Thiokohlensäureimids $(R \cdot S)(R_1 \cdot O)C:NH$.

Thiokohlensäure-dimethylester-imid $C_3H_7ONS = CH_3 \cdot S \cdot C(O \cdot CH_3):NH$. Hydrochlorid. *B.* Aus Methylrhodanid und methylalkoholischer Salzsäure bei 0° (KNORR, *B.* **49**, 1738). Prismen. Zersetzt sich bei 60—62° in CH_3Cl und Thiocarbamidsäure-S-methylester.

Thiokohlensäure-S-methylester-O-äthylester-imid $C_4H_9ONS = CH_3 \cdot S \cdot C(O \cdot C_2H_5):NH$. *B.* Zur Darstellung des Hydrochlorids läßt man in einem zugeschmolzenen Gefäß 15 g Methylrhodanid mit 16,6 cm^3 alkoh. Salzsäure (1 Mol Alkohol auf 1 Mol Salzsäure) 12—15 Stdn. im Eisschrank stehen und fällt das Reaktionsprodukt mit Äther (KNORR, *B.* **50**, 232; vgl. *B.* **49**, 1736). Entsteht als Hydrojodid aus Xanthogenamid und 4 Mol Methyljodid beim Kühlen mit Eis (K., *B.* **50**, 770). Der freie Ester wird aus dem Hydrochlorid in Äther bei Einw. von 33%iger Kalilauge erhalten (K., *B.* **49**, 1739). — Schwach riechende Flüssigkeit. Kp_{25}: 56°. — Reagiert mit NH_3 nicht; liefert beim wochenlangen Schütteln mit NH_4Cl in Alkohol O-Äthyl-isoharnstoff-hydrochlorid (S. 36) (K., *B.* **50**, 234). Gibt beim Kochen mit Essigsäureanhydrid N-Acetyl-thiocarbamidsäure-S-methylester (K., *B.* **50**, 771). — Hydrochlorid $C_4H_9ONS + HCl$. Nadeln (K., *B.* **49**, 1737). Zersetzt sich bei 84—85° in Äthylchlorid und Thiocarbamidsäure-S-methylester (K.). Liefert mit konzentriertem alkoholischem Ammoniak Guanidinhydrochlorid (K., *B.* **50**, 234). — Hydrojodid $C_4H_9ONS + HI$. Nadeln (K., *B.* **50**, 770). Zersetzt sich bei Zimmertemperatur oder rascher bei 58—60° unter Bildung von Äthyljodid und Thiocarbamidsäure-S-methylester.

Thiokohlensäure-O-methylester-S-äthylester-imid $C_4H_9ONS = C_2H_5 \cdot S \cdot C(O \cdot CH_3):NH$. Hydrochlorid. *B.* Aus Äthylrhodanid und methylalkoholischer Salzsäure (KNORR, *B.* **49**, 1738). Zersetzt sich bei 48—49° in CH_3Cl und Thiocarbamidsäure-S-äthylester.

Thiokohlensäure-diäthylester-imid $C_5H_{11}ONS = C_2H_5 \cdot S \cdot C(O \cdot C_2H_5):NH$. Hydrochlorid $C_5H_{11}ONS + HCl$. *B.* Aus Äthylrhodanid und äthylalkoholischer Salzsäure (KNORR, *B.* **49**, 1737). Nadeln. Zersetzt sich bei 74—75° in Äthylchlorid und Thiocarbamidsäure-S-äthylester. Liefert mit Acetanhydrid und festem Natriumacetat N-Acetyl-thiocarbamidsäure-S-äthylester, der auch aus dem freien Ester beim Kochen mit Acetanhydrid entsteht (K., *B.* **50**, 772).

Thiokohlensäure-O-äthylester-S-isobutylester-imid $C_7H_{15}ONS = (CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot S \cdot C(O \cdot C_2H_5):NH$. Hydrochlorid. *B.* Aus Isobutylrhodanid und alkoh. Salzsäure (KNORR, *B.* **49**, 1738). Zersetzt sich bei 76° unter Bildung von Thiocarbamidsäure-S-isobutylester.

S-Derivate von Rhodanwasserstoff $R \cdot S \cdot CN$.

Methylrhodanid $C_2H_3NS = CH_3 \cdot S \cdot CN$ *(S. 175)*. *Darst.* Aus Dimethylsulfat und Bariumrhodanid in Wasser auf dem Wasserbad (SCHMITZ, D.R.P. 264922; *C.* **1913** II, 1348; *Frdl.* **11**, 140). — F: —51° (WALDEN, *Ph. Ch.* **73**, 261), —53,58° (GILLIS, *Chem. Weekbl.* **15**, 57). Kp_{756}: 130,50°; $Kp_{777,3}$: 131,45° (GI.). D_4^{15}: 1,0765; n_D^{15}: 1,4745 (DELÉPINE, *A. ch.* [8] **25**, 557); n_D^{40}: 1,4582 (GI.). Eigenleitfähigkeit: W., *Ph. Ch.* **73**, 266. Thermische Analyse der Systeme mit Methylisothiocyanat (Eutektikum bei —63,4° und 20,2% Isothiocyanat) und mit Methylisothiocyanat und Trithiocyanursäure-trimethylester: GI. Siedepunkte und Brechungsindices von Gemischen mit Methylisothiocyanat: GI. Löslichkeit und Leitfähigkeit von Tetramethylammoniumjodid in Methylrhodanid: W., *C.* **1913** II, 209. Leitfähigkeit von Piperidinpikrat in Methylrhodanid: W., *C.* **1913** II, 331. — Geht bei Gegenwart von CdI_2 schon bei 20° teilweise in Methylisothiocyanat über (SMITS, VIXSEBOXSE, *C.* **1914** II, 820). Gibt bei der elektrolytischen Oxydation in essigsauer-salzsaurer Lösung Methansulfonsäure (FICHTER, SCHONLAU, *B.* **48**, 1153). Liefert mit Chlorwasserstoff und Alkoholen $R \cdot OH$ Verbindungen $CH_3 \cdot S \cdot C(O \cdot R):NH + HCl$ (s. oben) (KNORR, *B.* **49**, 1737). — Verbindungen von Methylrhodanid mit Hexamethylentetramin s. Ergw. Bd. I, S. 311.

Äthylrhodanid $C_3H_5NS = C_2H_5 \cdot S \cdot CN$ *(S. 175)*. *B.* Aus Rhodan und Zinkdiäthyl in Äther, neben Zinkrhodanid (SÖDERBÄCK, *A.* **419**, 270). Bei Einw. von Phosphorpentoxyd auf Xanthogenamid $H_2N \cdot CS \cdot O \cdot C_2H_5$ oder Thiocarbamidsäure-S-äthylester $H_2N \cdot CO \cdot S \cdot C_2H_5$ (CONRAD, SALOMON, *J. pr.* [2] **10**, 34; vgl. BILLMANN, BJERRUM, *B.* **50**, 509). — Kp_{765}: 145°

(WALDEN, *Ph. Ch.* 70, 580). Dielektrizitätskonstante bei 2,5°: 34,6, bei 21°: 29,3 (W.). — Gibt bei der elektrolytischen Oxydation in essigsauer-salzsaurer Lösung Äthansulfonsäure (FICHTER, WENK, *B.* 45, 1374). Liefert mit Chlorwasserstoff und Alkoholen R·OH Verbindungen $C_2H_5 \cdot S \cdot C(O \cdot R):NH$ (S. 71) (KNORR, *B.* 49, 1737).

Methyl-[γ-rhodan-propyl]-sulfon, γ-Methylsulfon-propylrhodanid $C_5H_9O_2NS_2 = CH_3 \cdot SO_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot S \cdot CN$. *B.* Aus Methyl-[γ-brom-propyl]-sulfon und KSCN in siedendem Alkohol (SCHNEIDER, *A.* 375, 241). — Nadeln (aus Äther). F: 57°. Kp_4: ca. 205°. Ziemlich leicht löslich in Wasser und Alkohol, schwer in Äther. — Spaltet mit Plumbitlösungen keinen Schwefel ab.

Pentamethylendirhodanid, Pentamethylenrhodanid $C_7H_{10}N_2S_2 = NC \cdot S \cdot [CH_2]_5 \cdot S \cdot CN$. *B.* Aus 1.5-Dibrom-pentan und KSCN (v. BRAUN, TRÜMPLER, *B.* 43, 550). — Gelblich. Kp_{11}: 221—222°. — Wird durch HNO_3 zu einer Disulfonsäure oxydiert.

Methylendirhodanid, Methylenrhodanid $C_3H_2N_2S_2 = CH_2(S \cdot CN)_2$ *(S. 179)*. Gibt bei der elektrolytischen Oxydation in essigsauer-salzsaurer Lösung Methandisulfonsäure (Ergw. Bd. I, S. 303) (FICHTER, SCHONLAU, *B.* 48, 1153).

Acetonylrhodanid, Rhodanaceton $C_4H_5ONS = CH_3 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot S \cdot CN$ *(S. 179)*. *Darst.:* TCHERNIAC, *Soc.* 115, 1071. — Kp_1: 73,5—74,5°. D_{15}^{15}: 1,1892. — Wird bei Belichtung erst gelb, dann dunkel. Bei längerem Erhitzen auf dem Wasserbad entsteht „Isomethylrhodim" (s. u.). Beim Sättigen mit HCl unter Kühlung entsteht 2-Chlor-4-methyl-thiazol neben 2-Oxy-4-methyl-thiazol [1]). Beim Einleiten von HCl in eine Mischung von Rhodanaceton und 86%igem Alkohol entsteht daneben überwiegend dimeres 2-Oxy-4-methyl-thiazol („β-Methylrhodim"). Einw. von $NaHSO_3$ in Wasser liefert „Isomethylrhodim". Bei Einw. von verdünntem wäßrigem Ammoniak auf Rhodanaceton entsteht als Hauptprodukt 2-Oxy-4-methyl-thiazol.

„**Isomethylrhodim**" $[C_4H_5ONS]_4$ (?) [2]). *B.* Durch langes Erhitzen von Rhodanaceton auf dem Wasserbad (TCHERNIAC, *Soc.* 115, 1080). Durch Einw. von $NaHSO_3$ auf Rhodanaceton in Wasser oder von Natriumrhodanid und Kaliumbisulfit auf Chloraceton (T.). — Nadeln (aus Alkohol). F: 127—128°. Löslich in 16 Teilen siedendem, in 400 Teilen kaltem Alkohol; schwer löslich in Wasser. Löslich in verd. Natronlauge unter Zersetzung. — Beim Erhitzen mit konz. Salzsäure entsteht Bis-methylthiazyl-amin $CH_3 \cdot \overset{CH-S}{C:N:C} \cdot NH \cdot \overset{S-CH}{C:N \cdot C} \cdot CH_3$ (?) (Syst. No. 4338) neben einer Verbindung $C_8H_8S_2$ (s. u.). Isomethylrhodim gibt mit Methyljodid in Methanol beim Erhitzen auf 125° Cyanursäure und Trimethylsulfoniumjodid.

Verbindung $C_8H_8S_2$, vielleicht $\begin{matrix} CH_3 \cdot C:CH \cdot S \\ S \cdot CH:C \cdot CH_3 \end{matrix}$. *B.* Bei Einw. von heißer konz. Salzsäure auf Isomethylrhodim (TCHERNIAC, *Soc.* 115, 1084). — Farbloses Öl von terpentinähnlichem Geruch. Kp_{14}: 96—97° (geringe Zers.). Orangefarben löslich in konz. Schwefelsäure.

Dicyansulfid, Cyansulfid $C_2N_2S = NC \cdot S \cdot CN$ *(S. 180)*. *B.* Aus Rhodan und Quecksilbercyanid in Äther (SÖDERBÄCK, *A.* 419, 296). — F: 62°. Geht allmählich in eine gelbbraune, geruchlose und in organischen Lösungsmitteln unlösliche Substanz über.

Rhodan $C_2N_2S_2 = NC \cdot S \cdot S \cdot CN$. Zur Konstitution vgl. SÖDERBÄCK, *A.* 419, 304. — *B.* Bei Einw. von Halogenen auf Schwermetallrhodanide in organischen Medien, wobei sich anscheinend ein Gleichgewicht zwischen dem Metallrhodanid und Metallhalogenid einstellt (S., *A.* 419, 222, 283). — *Darst.* Man setzt Silber- oder Quecksilberrhodanid mit Brom in so viel Schwefelkohlenstoff um, daß eine ca. 2n-Rhodanlösung entsteht, gießt diese vom Metallbromid ab, kühlt auf ca. —70° ab und filtriert in der Kälte (S., *A.* 419, 238). — Blaßgelbe Krystalle. F: ca. —2° bis —3°. Ist unterhalb des Schmelzpunktes ziemlich beständig. Bei Zimmertemperatur färbt sich die Schmelze tief gelb und verwandelt sich unter Abgabe eines gelben Rauches in eine dunkel ziegelrote, amorphe Substanz. Kleine Tropfen und dünne Schichten erstarren allmählich zu einem klaren, braunen bis braunroten Harz. Ist sehr leicht löslich in Alkohol, Äther; leicht löslich in CCl_4, Chloroform; die Lösungen zersetzen sich bei Zimmertemperatur. Mit Wasser entstehen HCN, HSCN und H_2SO_4 (S., *A.* 419, 241, 293). — Liefert mit Metallen oder Metallrhodanüren die entsprechenden Rhodanide. Mit Chlorwasser-

---

[1]) Zur Konstitution dieser Verbindung vgl. nach dem Literatur-Schlußtermin des Ergänzungswerkes [1. I. 1920] die Polemik zwischen TCHERNIAC (*Soc.* 115, 1071; *B.* 61, 574) und HANTZSCH (*B.* 60, 2537; 61, 1776).

[2]) Nach TCHERNIAC (*Soc.* 115, 1089) tetrameres (?) 2-Oxy-4-methyl-thiazol, nach HANTZSCH (*B.* 61, 1780, 1787) trimeres Rhodanaceton bezw. S.S.S-Triacetonyl-trithiocyanursäure.

stoff bildet sich in CCl_4, CS_2, Chloroform oder Benzol die Verbindung $\overset{S\text{——}S}{HN:\dot{C}\cdot NH\cdot \dot{C}Cl_2}$ (Syst. No. 4444) (S., *A.* **419**, 306)[1]. Liefert mit Stickoxyd in CS_2 in der Kälte eine rotbraune Lösung, die anscheinend Nitrosylrhodanid enthält (S., *A.* **419**, 302). Gibt mit $Hg(CN)_2$ in Äther Dicyansulfid (S. 72). Gibt mit Quecksilberdiphenyl Phenylrhodanid und Phenylmercurirhodanid $C_6H_5\cdot Hg\cdot SCN$, mit Zinkdiäthyl Zinkrhodanid und Äthylrhodanid (S., *A.* **419**, 266). Setzt sich mit Anilin zu 4-Amino-phenylrhodanid, mit Phenol zu 4-Oxy-phenylrhodanid um (S., *A.* **419**, 270, 279).

Nitrosylrhodanid $CON_2S = ON\cdot S\cdot CN$. Versuche zur Darstellung: S., *A.* **419**, 298.

Thiokohlensäurediamid, Thioharnstoff.

Thiokohlensäurediamid, Thiocarbamid, Thioharnstoff $CH_4N_2S = H_2N\cdot CS\cdot NH_2$ (*S. 180*). Zur Konstitution vgl. E. A. WERNER, *Soc.* **101**, 2185; die dort angenommene Formulierung wird jedoch von LECHER und Mitarbeitern (*A.* **438**, 176; **445**, 79; **456**, 192) als unrichtig erkannt. — *B.* Geschwindigkeit der Bildung aus Ammoniumrhodanid bei 160°: DUNSTAN, MUSSELL, *Soc.* **99**, 567; bei 170°: ATKINS, WERNER, *Soc.* **101**, 1172. Über das Gleichgewicht dieser Reaktion s. unten. Thioharnstoff entsteht aus den Salzen des Formamidindisulfids beim Erhitzen der wäßr. oder alkoh. Lösung oder durch Einw. von Alkali (CLAUS, *A.* **179**, 138; MC GOWAN, *Soc.* **49**, 192; *J. pr.* [2] **33**, 190) oder durch Reduktion mit Natriumamalgam in Alkohol (CLAUS), mit Zink und H_2SO_4 (WERNER, *Soc.* **101**, 2178) sowie bei der elektrolytischen Reduktion (FICHTER, BRAUN, *B.* **47**, 1526). Aus Cyanamid und H_2S in verdünnter, saurer oder alkalischer wäßr. Lösung unter Druck bei erhöhter Temperatur in Gegenwart von Katalysatoren, wie Arsensulfid, Antimonsulfid oder Zinnsulfid (KAPPEN, D. R. P. 260061; *C.* **1913** I, 2010; *Frdl.* 11, 136). Aus Bleicyanamid und H_2S in konz. Ammoniak unter Kühlung (v. GIRSEWALD, KUDELKA, D.R.P. 266404; *C.* **1913** II, 1716; *Frdl.* 11, 138).

Bildung schraubenförmiger Krystallaggregate: GAUBERT, *C. r.* **153**, 685. Fließdruck bei 15—20°: KURNAKOW, SHEMTSCHUSHNY, Ж. **45**, 1034; *C.* **1913** II, 1725. Absorptionsspektrum: MACBETH, STEWART, WRIGHT, *Soc.* **101**, 603. — Löslich in Pyridin zu ca. 12%, in 50%igem wäßr. Pyridin zu ca. 41% bei 20—25° (DEHN, *Am. Soc.* **39**, 1402). Dichte und Viscosität der Lösungen in Pyridin: DUNSTAN, MUSSELL, *Soc.* **97**, 1939. Thermische Analyse des Systems Ammoniumrhodanid-Thioharnstoff: WRZESNEWSKI, Ж. **43**, 1373; *Z. anorg. Ch.* **74**, 104; ATKINS, WERNER, *Soc.* **101**, 1169; SMITS, KETTNER, *Akad. Amsterdam Versl.* **21**, 669; *C.* **1914** II, 824. Thermische Analyse des Systems Ammoniumrhodanid-Thioharnstoff-Wasser: SM., K.

Chemisches Verhalten. Die Umwandlung des Thioharnstoffs in Ammoniumrhodanid beginnt langsam bei 135° und verläuft schnell bei 160° (ATKINS, WERNER, *Soc.* **101**, 1170). Das Gleichgewicht liegt nach DUNSTAN, MUSSELL (*Soc.* **99**, 567) bei 160° bei 33% Thioharnstoff, nach A., W. bei 170° bei 25% Thioharnstoff. Geschwindigkeit der Umwandlung in Ammoniumrhodanid in wäßr. und alkoh. Lösungen bei Temperaturen zwischen 60° und 140°: A., W., *Soc.* **101**, 1171. Einfluß von Ammonium-, Natrium-, Kaliumhalogeniden und Wasser auf die Geschwindigkeit der Umlagerung beim Erhitzen und das hierbei erreichte Gleichgewicht: A., W., *Soc.* **101**, 1982, 1986. Über die Geschwindigkeit der Umwandlung des Gleichgewichtsgemisches Thioharnstoff - Ammoniumrhodanid in Guanidinrhodanid und flüchtige Nebenprodukte, wie H_2S, NH_3, CS_2, HSCN bei mehrstündigem Erhitzen auf 195—230° unter Atmosphärendruck oder auf 173° unter 60 mm Druck vgl. KRALL, *Soc.* **103**, 1379. Beim Erhitzen von Thioharnstoff in siedendem Pyridin entstehen H_2S, Guanidinrhodanid und trithiokohlensaures Ammonium (?) (RAFFO, BALDUZZI, *G.* **47** I, 69). Thioharnstoff gibt bei der elektrolytischen Oxydation in sauren Lösungen Salze des Formamidindisulfids; als Nebenprodukte entstehen CO_2, H_2SO_4 und NH_3 (FICHTER, WENK, *B.* **45**, 1375; F., BRAUN, *B.* **47**, 1526). Gibt mit einer neutralen 6%igen wäßr. Wasserstoffperoxydlösung bei 0° Iminoaminomethansulfinsäure (S. 36) (BARNETT, *Soc.* **97**, 63; vgl. a. VANINO, SCHINNER, *B.* **47**, 703). In mineralsaurer Lösung entstehen mit H_2O_2, $KMnO_4$, $KClO_3$ oder $FeCl_3$ Salze des Formamidindisulfids (WERNER, *Soc.* **101**, 2174). Gibt mit Jod in Benzol die Verbindung $2CS(NH_2)_2 + I_2$ (W., *Soc.* **101**, 2175). In wäßr. Lösung entsteht aus Thioharnstoff und Jod jodwasserstoffsaures Formamidindisulfid; es stellt sich hierbei ein Gleichgewicht ein; die Umsetzung zum Formamidindisulfidsalz verläuft in neutraler wäßr. Lösung quantitativ, wenn die Konzentration des Thioharnstoffs 0,02% nicht überschreitet (W., *Soc.* **101**, 2168). Die Umsetzung von Thioharnstoff mit salpetriger Säure zu Formamidindisulfid und NO (STORCH, *M.* **11**, 464) verläuft nur in Gegenwart starker Säuren wie H_2SO_4 oder HNO_3 in dieser

---

[1]) Über eine Verbindung der angeblichen Zusammensetzung $C_2HN_2ClS_2$ vgl. nach dem Literatur-Schlußtermin des Ergänzungswerkes [1. I. 1920] SÖDERBÄCK, *A.* **465**, 185.

Richtung; bei Gegenwart von Essigsäure oder anderen schwachen Säuren entstehen Rhodanwasserstoff und Stickstoff (gasvolumetrische Bestimmung von Nitriten) (W., *Soc.* **101**, 2180; Coade, W., *Soc.* **103**, 1221). Thioharnstoff gibt mit $KMnO_4$ in neutraler wäßr. Lösung bei Zimmertemperatur Harnstoff, K_2SO_4 und eine geringe Menge $K_2S_2O_3$ (Maly, *M.* **11**, 278); bei 100° erhielt Werner (*Soc.* **115**, 1172) 99% des Schwefels als Schwefelsäure, 44% der Theorie an Harnstoff, ferner NH_3 und CO_2 und in geringer Menge eine Verbindung $C_3H_7N_5$ (S. 76). Mit $KMnO_4$ in alkal. Lösung entstehen bei Zimmertemperatur Cyanamid und HOCN (W., *Soc.* **115**, 1173). Thioharnstoff liefert beim Behandeln mit HgO in wäßr. Lösung Cyanamid und sehr wenig Harnstoff; in ammoniakalischer Lösung entsteht neben Cyanamid bezw. dem beim Eindampfen daraus gewonnenen Dicyandiamid wenig Guanidin (Schmidt, *Ar.* **254**, 626; **255**, 338). Reaktion mit Natriummercurinitrit: Ray, *Soc.* **111**, 106.

Geschwindigkeit der Reaktion mit Methyljodid und Äthyljodid in absol. Alkohol und Aceton bei 25°: Goldschmidt, Hougen, *Z. El. Ch.* **22**, 342, 346. 2 Mol Thioharnstoff geben mit 1 Mol Methylenjodid in Alkohol das Hydrojodid des S.S-Methylen-diisothioharnstoffs (S. 78) (Dixon, Taylor, *Soc.* **109**, 1255). Thioharnstoff gibt mit Diazomethan in Alkohol S-Methyl-isothioharnstoff; reagiert analog mit Diazoäthan (Werner, *Soc.* **115**, 1171, 1172). Salze von S-Alkyl-isothioharnstoffen entstehen bei der Umsetzung von Thioharnstoff mit den Alkylestern einiger Säuren, so z. B. mit Dialkylsulfat, Alkylnitrat, Alkyl- bezw. Benzylrhodanid (Taylor, *Soc.* **111**, 655). S-Methyl-isothioharnstoffsulfat entsteht auch beim Erwärmen von Thioharnstoffsulfat mit Methanol (T.). Liefert mit verdünnter wäßriger Formaldehydlösung beim Ansäuern Methylenthioharnstoff $[C_2H_4N_2S]_x$ *(vgl. Hptw. Bd. III, S. 182)* (Dixon, Taylor, *Soc.* **109**, 1253, 1254; vgl. a. v. Cordier, *M.* **35**, 20). Weitere Umsetzungen von Thioharnstoff mit Formaldehyd und mit Acetaldehyd: Dixon, Taylor, *Soc.* **109**, 1244; über die hierbei entstehenden Verbindungen s. S. 76, 78. Thioharnstoff gibt in wäßr. Lösung mit der Natriumverbindung des Nitromalondialdehyds bei Gegenwart von Diäthylamin des Monothioureid des Nitromalondialdehyds (S. 77); bei Gegenwart von Piperidin entsteht außerdem 5-Nitro-2-imino-1.3-thiazin (Syst. No. 4273) (Hale, Brill, *Am. Soc.* **34**, 298). Thioharnstoff gibt mit Acetylaceton in wäßr. Lösung 2-Thio-4-thioureido-4.6-dimethyl-2.3.4.5-tetrahydro-pyrimidin (Formel I) (Syst. No. 3774), in alkoh. Lösung in Gegenwart von Säuren 2-Mercapto-4.6-dimethyl-pyrimidin (Formel II) (Syst. No. 3565); bei monatelanger Einw. in Alkohol im Sonnenlicht bei Zimmertemperatur entsteht zuweilen auch eine Verbindung der Formel III (Syst. No. 4132) (Hale, *Am.*

I. $H_2N\cdot CS\cdot NH\cdot C(CH_3)\cdot CH_2\cdot C\cdot CH_3$ / NH——CS——N (ring closure: C(CH₃) bonded to NH, C·CH₃ double-bonded to N)

II. $CH_3\cdot C—CH_2—C\cdot CH_3$ / N——CS——N (both C double-bonded to N)

III. HN—C(CH₃)—NH / SC CH₂ CS / HN—C(CH₃)—NH

Soc. **37**, 1544; vgl. H., *Am. Soc.* **37**, 594; Evans, *J. pr.* [2] **48**, 503). Thioharnstoff gibt mit Benzoylaceton beim Erhitzen auf 170° 2-Mercapto-4-methyl-6-phenyl-pyrimidin (v. Merkatz, *B.* **52**, 879). Über zwei aus Thioharnstoff und Nitroprussidnatrium entstehende Verbindungen s. S. 76. Beim Kochen von Thioharnstoff mit Essigsäureanhydrid entsteht ein Gemisch von Acetyl- und N.N'-Diacetyl-thioharnstoff (Kohmann, *Am. Soc.* **37**, 2132); beim Erhitzen mit Essigsäureanhydrid und einer geringen Menge HCl oder H_2SO_4 auf 130° entstehen 78% N.N'-Diacetyl-thioharnstoff (Werner, *Soc.* **109**, 1128; vgl. Dixon, Taylor, *Soc.* **117**, 722; Hugershoff, *B.* **58**, 2477; Lecher, Siefken, *A.* **456**, 196). Thioharnstoff gibt mit Chloressigsäure in Wasser bei Zimmertemperatur Pseudothiohydantoinsäure (Ray, Fernandes, *Soc.* **105**, 2160). Wird in alkoh. Lösung von der dreifachen Gewichtsmenge Benzoylperoxyd bei Temperaturen zwischen 0° und 40° teilweise entschwefelt unter Bildung von Cyanamid; mit einem großen Überschuß an Benzoylperoxyd verläuft die Entschwefelung in siedendem Alkohol quantitativ unter Bildung von Dicyandiamid (Vanino, Schinner, *B.* **47**, 700). Aus Thioharnstoff und Phenylpropiolsäure entsteht beim Zusammenschmelzen oder beim Kochen in Aceton, in ersterem Falle nur in geringer Menge, die Verbindung $H_2N\cdot C(:NH)\cdot S\cdot C(C_6H_5):CH\cdot CO_2H$ (Syst. No. 1081) (E. Fischer, Brieger, *B.* **47**, 2471). Thioharnstoff gibt mit Oxalylchlorid in siedendem Äther Thioparabansäure (Biltz, Topp, *B.* **46**, 1400). Gibt beim Erwärmen mit Allylmalonsäurediäthylester und Natriumäthylat in Alkohol die Verbindung $H_2N\cdot C\langle$ S·CH(CH₃)·CH₂ / N——CO——CH·CO₂·C₂H₅ (CH₂ bonded to CH) (Syst. No. 4330) (Johnson, Hill, *Am.* **45**, 361). Thioharnstoff gibt mit Phthalsäurediäthylester und Natriumäthylat in siedendem Alkohol Phthalimid (Roeder, *B.* **46**, 2564). Mit Äthan-tricarbonsäure-(1.1.2)-triäthylester und Natriumalkoholat entsteht 4.6-Dioxo-2-thio-hexahydropyrimidin-essigsäure-(5)-amid (Johnson, Kohmann, *Am.* **49**, 193). Thioharnstoff gibt mit Äthan-tetracarbonsäure-(1.1.2.2)-tetraäthylester und Natriumäthylat in siedendem Alkohol Dithiohydurilsäure (Syst. No. 4171) (R., *B.* **46**, 2562). Gibt mit Bromcyan in Wasser in Gegenwart von $NaHCO_3$ NaBr, NaSCN und Cyanamid; in Gegenwart einer starken Säure entstehen HBr, HCN, ein Salz des Formamidindisulfids und eine Spur H_2SO_4; in neutraler wäßr. Lösung

entstehen alle genannten Produkte nebeneinander (DIXON, TAYLOR, *Soc.* **103**, 978). Thioharnstoff gibt mit Glykolsäureäthylester und Natriumäthylat in siedendem Alkohol Glykoloylcyanamid und Glykoloylthiocyanat (CLEMMENSEN, HEITMAN, *Am.* **42**, 335). Mit β-Äthoxy-α-cyan-acrylsäureäthylester und Natriumäthylat in Alkohol entsteht 2-Thio-4-amino-1.2-dihydro-pyrimidin-carbonsäure-(5)-äthylester (JOHNSON, AMBLER, *Am. Soc.* **33**, 979). Thioharnstoff liefert mit überschüssigem Methylamin und HgO in alkoh. Lösung Methylguanidin und etwas Dicyandiamid (SCHENCK, *Ar.* **249**, 465). Beim Erhitzen mit Phenylsenföl entstehen N.N′-Diphenyl-thioharnstoff und Cyanamid (PIERONI, *G.* **42** II, 184). Mit Aminomalonsäuredinitril und Natriumäthylat entsteht in geringer Menge 6-Oxo-2-thio-4.5-diamino-1.2.3.6-tetrahydro-pyrimidin (Syst. No. 3774) (JOHNSON, NICOLET, *Am. Soc.* **36**, 355). Umsetzung von Thioharnstoff mit Xanthydrol in essigsaurer Lösung: SCHMIDT, *Ar.* **255**, 346.

Verschiedene Heferassen entwickeln aus Thioharnstoff in wäßr. Lösung H_2S (TANNER, *Am. Soc.* **40**, 669). Physiologisches Verhalten des Thioharnstoffs: S. FRÄNKEL, Die Arzneimittel-Synthese 6. Aufl. [Berlin 1927], S. 122, 206; MASUDA, *H.* **67**, 28.

Thioharnstoff gibt mit Phosphorwolframsäure und Phosphorwolfram-Phosphormolybdänsäure nach FOLIN, DENIS (*J. biol. Chem.* **12**, 239) eine blaue Färbung (LEWIS, NICOLET, *J. biol. Chem.* **16**, 369). Nachweis kleiner Mengen Thioharnstoff mit PdI_2 und anderen Metallsalzen: H. BEHRENS, Anleitung zur mikrochemischen Analyse 4. Heft [Hamburg-Leipzig 1897], S. 4; vgl. a. EMICH, *B.* **43**, 44.

S. 182, Z. 10 v. u. statt „Syst. No. 4292" lies „Syst. No. 4272".

Additionelle und salzartige Verbindungen des Thioharnstoffs.

$2CH_4N_2S + I_2$. Hellgelbes mikrokrystallinisches Pulver. F: 87° (WERNER, *Soc.* **101**, 2175). Löslich in kaltem Chloroform zu 0,7%, mit gelbbrauner Farbe, welche beim Erhitzen violett, in der Kälte wieder gelbbraun wird. Geht bei Einw. von Wasser in das Hydrojodid des Formamidindisulfids über. — $CH_4N_2S + H_2O_2$. Die von VANINO, SCHINNER, *B.* **47**, 703, so formulierte Verbindung ist identisch mit der Iminoaminomethansulfinsäure (s. diese, S. 36) von BARNETT, *Soc.* **97**, 63 (RICHTER, Priv.-Mitt.).

$CH_4N_2S + HCl$ *(S. 184)*. Krystalle (aus Salzsäure). F: 136—137° (nach vorherigem Sintern); der Schmelzpunkt wird schon durch ganz kurzes Auswaschen der Substanz mit Alkohol stark erniedrigt (DIXON, *Soc.* **111**, 684). Verändert sich an trockner Luft nur wenig. Löslichkeit in Wasser 1:4,5 bei 15°. — $CH_4N_2S + 2HCl$. *B.* Aus Thioharnstoff und HCl bei —75° (v. KORCZYŃSKI, *B.* **43**, 1823). Farblos. — $CH_4N_2S + H_2SO_4$. *B.* Aus Thioharnstoff und H_2SO_4 in Aceton (DIXON, *Soc.* **111**, 686). Weiße krystallinische Masse. Hygroskopisch. Löslich in Eisessig. — $CH_4N_2S + HNO_3$ *(S. 185)*. Das mit einer durch einen Luftstrom gereinigten Säure hergestellte Salz ist ziemlich beständig. Kocht man die Säure vorher mit Harnstoff, so explodiert das Nitrat beim Trocknen im Exsiccator (D.). — $CH_4N_2S + CCl_3 \cdot CO_2H$. Krystalle (D.). — $CH_4N_2S + (CO_2H)_2$. Prismen (aus oxalsäurehaltigem Aceton). F: 73—74° (D.).

Über Verbindungen aus Thioharnstoff und Ammoniumrhodanid, deren Existenz aus den Ergebnissen der thermischen Analyse gefolgert wird, vgl. ATKINS, WERNER, *Soc.* **101**, 1169; SMITS, KETTNER, *C.* **1914** II, 824.

$4CH_4N_2S + NH_2 \cdot OH + HI$. Nadeln. F: 178° (ATKINS, WERNER, *Soc.* **101**, 1989). — $4CH_4N_2S + N_2H_4 + HI$. Nadeln. F: 136° (A., W., *Soc.* **101**, 1989).

$KCH_3N_2S + 2CH_4N_2S$. *B.* Beim Erwärmen von Thioharnstoff mit $KO \cdot C_2H_5$ oder KOH in Alkohol (WERNER, *Soc.* **109**, 1126). Nadeln (aus Alkohol). F: 145°. Beginnt bei 160° sich zu zersetzen unter Bildung von NH_3, KHS, KSCN und Melamin. Gibt beim Erhitzen mit Acetanhydrid N.N′-Diacetyl-thioharnstoff (W.; vgl. HUGERSHOFF, *B.* **58**, 2477). — $4CH_4N_2S + KI$ *(S. 185)*. F: 189—190° (WERNER, *C.* **1907** I, 334; ATKINS, WERNER, *Soc.* **101**, 1983). Ist in wäßr. und alkoh. Lösung völlig dissoziiert. Geschwindigkeit der Umwandlung in NH_4CNS bei 184° und 189°: A., W. — $3CH_4N_2S + KSCN$. Nadeln (aus Alkohol). F: 143° (A., W., *Soc.* **101**, 1178). Umwandlung beim Erhitzen: A., W., *Soc.* **101**, 1985. — $4CH_4N_2S + RbI$. Nadeln. F: 202° (Zers.) (A., W., *Soc.* **101**, 1177). Geschwindigkeit der Umwandlung bei 184°: A., W., *Soc.* **101**, 1986. — $4CH_4N_2S + CsI$. F: 191° (Zers.) (A., W., *Soc.* **101**, 1178). Geschwindigkeit der Umwandlung bei 184°: A., W., *Soc.* **101**, 1986.

$CuCl(CH_3N_2S)$. *B.* Aus Thioharnstoff und $CuCl_2$ in Alkohol unter Abspaltung von HCl (RÂY, *Soc.* **115**, 873, 877). Schwach blauer Niederschlag. — $2CH_4N_2S + AgCl$. Fließdruck bei Zimmertemperatur: KURNAKOW, SHEMTSCHUSHNY, Ж. **45**, 1017; *C.* **1913** II, 1725. — $CH_4N_2S + HgCl_2$. Leitfähigkeit in wäßr. Lösung: RÂY, *Soc.* **115**, 876.

$3CH_4N_2S + SbCl_3$. Nicht ganz rein erhalten. Gelb (VANINO, MUSSGNUG, *B.* **50**, 23). — $3CH_4N_2S + BiCl_3$ *(S. 189)*. Existiert in einer gelben und einer roten Modifikation (V., M., *B.* **50**, 21). Beide Formen entstehen nebeneinander aus Thioharnstoff und $BiCl_3$ in wäßr. Salzsäure; bei Gegenwart von Alkohol entsteht nur die gelbe Form. a) Gelbe Krystalle. F: 180°

(unscharf). Geht in salzsaurer Lösung oder beim Trocknen in die rote Form über. b) Rote Krystalle. F: 186°. — $3CH_4N_2S + BiBr_3$. Gelbe Krystalle (aus verd. Bromwasserstoffsäure). F: 193° (V., M., *B.* 50, 23). — $3CH_4N_2S + BiI_3$. Zinnoberrote Krystalle. F: 164—165° (V., M.).

$[Fe(CN)_5(NO)S\cdot C(:NH)\cdot NH_2]Na_3$ *(S. 189)*. Die von HOFMANN (*A.* 312, 28) so formulierte Verbindung wird von CAMBI (*R. A. L.* [5] 24 II, 435) als $Na_3[Fe(CN)_5(NO)\cdot NH\cdot CO\cdot SH]$ (s. S. unten) aufgefaßt.

$[Os(CH_4N_2S)_6]Cl_3 + H_2O$. *B.* Bei kurzem Erhitzen einer Lösung von OsO_4, K_2OsCl_6 oder Na_2OsCl_6 mit überschüssigem Thioharnstoff und einigen Tropfen Salzsäure (TSCHUGAJEW, *C. r.* 167, 235; *Bl.* [4] 23, 377). Rotbraune metallglänzende Tafeln. Verliert das Krystallwasser bei 125°. Leicht löslich in Wasser und Alkohol. Gefrierpunktserniedrigung und Leitfähigkeit in wäßr. Lösung weisen darauf hin, daß die Substanz sich in wäßr. Lösung in 4 Ionen spaltet. Wird durch H_2O_2 in heißer wäßr. Lösung unter Bildung von H_2SO_4 und OsO_4 zersetzt.

$4CH_4N_2S + H_2N\cdot NH\cdot C(:NH)\cdot NH_2 + HI$. Nadeln. F: 174° (ATKINS, WERNER, *Soc.* 101, 1989).

Umwandlungsprodukte des Thioharnstoffs von ungewisser Konstitution.

Verbindung $C_3H_7N_5$. *B.* In sehr geringer Menge bei der Oxydation von Thioharnstoff mit $KMnO_4$ in neutraler Lösung bei 100° (WERNER, *Soc.* 115, 1173). — Prismen (aus Alkohol). F: ca. 200° (Zers.). — $Ag_2C_3H_5N_5$. Weißer Niederschlag.

Oxymethyl-thioharnstoff $C_2H_6ON_2S = H_2N\cdot CS\cdot NH\cdot CH_2\cdot OH$ oder $H_2N\cdot C(:NH)\cdot S\cdot CH_2\cdot OH$. *B.* Das Hydrochlorid entsteht aus 1 Mol Thioharnstoff und 40%iger Formaldehyd-Lösung (1 Mol) beim Einleiten von 1 Mol HCl (DIXON, TAYLOR, *Soc.* 109, 1254). — Die Base geht schnell in Methylenthioharnstoff (S. 74) über. — $C_2H_6ON_2S + HCl$. Sirup. — Pikrat $C_2H_6ON_2S + C_6H_3O_7N_3$. Orangegelbe Prismen. Zersetzt sich in der Hitze.

Verbindung $C_3H_6ON_2S = \begin{matrix} CS—N\cdot CH_2\cdot OH \\ | \quad\quad | \\ NH—CH_2 \end{matrix}$ (?). *B.* Aus Thioharnstoff und überschüssigem Formaldehyd in salzsaurer Lösung (DIXON, TAYLOR, *Soc.* 109, 1254). — Weißes Pulver. — Wird durch heiße Alkalien in Thioharnstoff und Formaldehyd zersetzt.

Verbindung $C_5H_{10}ON_2S = \begin{matrix} CS—N\cdot CH(OH)\cdot CH_3 \\ | \quad\quad | \\ NH—CH\cdot CH_3 \end{matrix}$ (?). *B.* Aus Thioharnstoff und Acetaldehyd in saurer Lösung (DIXON, TAYLOR, *Soc.* 109, 1250). — Prismen (aus Alkohol). Zersetzt sich bei etwa 209° (unkorr.). Löslich in siedendem Wasser.

Verbindung $C_7H_{14}N_4S_2 = CH_2[C(CH_3):N\cdot CS\cdot NH_2]_2$ oder $\begin{matrix} CH_3\cdot C{=}CH—C(CH_3)\cdot NH\cdot CS\cdot NH_2 \\ | \quad\quad\quad | \\ HN—CS—NH \end{matrix}$ *(S. 190)* von EVANS (*J. pr.* [2] 48, 492, 506) ist als 2-Thio-4-thioureido-4.6-dimethyl-2.3.4.5-tetrahydro-pyrimidin $\begin{matrix} CH_3\cdot C\cdot CH_2\cdot C(CH_3)\cdot NH\cdot CS\cdot NH_2 \\ \| \quad\quad\quad | \\ N\cdot CS\cdot NH \end{matrix}$ (Syst. No. 3774) erkannt worden (HALE, *Am. Soc.* 37, 1544).

Verbindung $Na_3[Fe(CN)_5(NO)(NH\cdot CO\cdot SH)]$(?). Wurde von HOFMANN (*A.* 312, 28) als $Na_3[Fe(CN)_5(NO)\cdot S\cdot C(:NH)\cdot NH_2]$ *(s. Hptw. Bd. III, S. 189)* formuliert. *B.* Aus überschüssigem Thioharnstoff und konzentrierter kalter wäßriger Nitroprussidnatriumlösung (CAMBI, *R. A. L.* [5] 24 II, 435, 437). Entsteht auch aus der Verbindung $Na_7\{[(CN)_5Fe]_2CS\cdot NH\cdot NO\} + H_2O$(?) (s. u.) bei Einw. von Wasser (C.). — Bei Einw. von konz. wäßrigem Alkali entsteht eine Verbindung $Na_5[(CN)_5Fe(NO)(N\cdot CO\cdot S)]$(?) (dunkelgelbe zerfließliche Masse), bei Einw. von Natriumamalgam in Wasser bei 0° eine gelbgrüne Verbindung $Na_3[(CN)_5Fe(NH_2)(NH\cdot CO\cdot SH)]$(?).

Verbindung $Na_7\{[(CN)_5Fe]_2CS\cdot NH\cdot NO\} + H_2O$(?). *B.* Aus Nitroprussidnatrium, Thioharnstoff und Natriumalkoholat in Alkohol (CAMBI, *R. A. L.* [5] 24 II, 440). — Dunkelockergelbes Pulver. Zerfließlich. Mit dunkelorangegelber Farbe löslich in Wasser. — Zerfällt in wäßr. Lösung in Eisenoxyd, $Fe(CN)_2$ und die Verbindung $Na_3[(CN)_5Fe(NO)(NH\cdot CO\cdot SH)]$(?) (s. o.).

N-Substituierte Thioharnstoffe.

Äthylidenthioharnstoff $C_3H_6N_2S = H_2N\cdot CS\cdot N:CH\cdot CH_3$ oder $SC{<}{NH \atop NH}{>}CH\cdot CH_3$ *(S. 191)*. *B.* Aus Thioharnstoff in Wasser und Acetaldehyd in Gegenwart einer Säure (DIXON, TAYLOR, *Soc.* 109, 1248, 1250). Aus den Salzen des S-[α-Oxy-äthyl]-isothioharnstoffs (S. 78) und Wasser (D., T.). — F: ca. 212° (unkorr., Zers.). Fast unlöslich in Wasser und organischen Flüssigkeiten. Heiße verdünnte Mineralsäuren hydrolysieren zu Thioharnstoff und Acetaldehyd.

N.N'-Bis-[β.β.β-trichlor-α-oxy-äthyl]-thioharnstoff, „Dichloralthioharnstoff" $C_5H_6O_2N_2Cl_6S$ = $CCl_3\cdot CH(OH)\cdot NH\cdot CS\cdot NH\cdot CH(OH)\cdot CCl_3$. *B.* Aus Anhydrodichloralthioharnstoff durch Einw. von PCl_5 und wenig $POCl_3$ und nachfolgende Behandlung des Reaktionsproduktes mit Wasser (FEIST, *B.* 47, 1192). — Krystalle mit $^1/_2H_2O$ (aus Eisessig mit Wasser gefällt). F: 79—80°. Leicht löslich außer in Wasser und Ligroin.

N.N'-Bis-[α.β.β.β-tetrachlor-äthyl]-thioharnstoff $C_5H_4N_2Cl_8S$ = $CCl_3\cdot CHCl\cdot NH\cdot CS\cdot NH\cdot CHCl\cdot CCl_3$. *B.* Das salzsaure Salz entsteht durch Behandeln von Anhydrodichloralthioharnstoff in CCl_4 mit trocknem Chlor (FEIST, *B.* 47, 1192). — $C_5H_4N_2Cl_8S + 2HCl$. Weiß, äußerst hygroskopisch.

N-[β.β.β-Trichlor-α-oxy-äthyl]-N'-[β.β.β-trichlor-äthyliden]-thioharnstoff, „Anhydrodichloralthioharnstoff" $C_5H_4ON_2Cl_6S$ = $CCl_3\cdot CH(OH)\cdot NH\cdot CS\cdot N:CH\cdot CCl_3$. *B.* Aus Thioharnstoff und Chloral auf dem Wasserbade (FEIST, *B.* 47, 1192). — Besitzt geringes Krystallisationsvermögen; wird aus Äther durch Petroläther gefällt. F: 130—131°. Leicht löslich außer in Wasser und Ligroin. — Zerfällt bei der Destillation unter 13 mm Druck völlig. Entfärbt Brom und $KMnO_4$ sofort. Durch Einw. von Chlor in CCl_4 entsteht das Hydrochlorid des N.N'-Bis-[α.β.β.β-tetrachlor-äthyl]-thioharnstoffs. Liefert bei Einw. von PCl_5 und wenig $POCl_3$ und nachfolgender Behandlung des Reaktionsproduktes mit Wasser Dichloralthioharnstoff.

„Acetylanhydrodichloralthioharnstoff" $C_7H_6O_2N_2Cl_6S$ = $CCl_3\cdot CH(O\cdot CO\cdot CH_3)\cdot NH\cdot CS\cdot N:CH\cdot CCl_3$. *B.* Durch Kochen von Anhydrodichloralthioharnstoff mit Acetylchlorid (FEIST, *B.* 47, 1192). — Besitzt geringes Krystallisationsvermögen; wird aus Eisessig durch Wasser gefällt. F: 103°. Leicht löslich außer in Wasser und Ligroin.

Nitromalondialdehyd-monothioureid $C_4H_5O_3N_3S$ = $H_2N\cdot CS\cdot N:CH\cdot CH(NO_2)\cdot CHO$. *B.* Aus dem Natriumsalz des Nitromalondialdehyds und Thioharnstoff in wäßr. Lösung in Gegenwart einer geringen Menge Diäthylamin bei Zimmertemperatur (HALE, BRILL, *Am. Soc.* 34, 298). — Gelbe Blättchen (aus Eisessig). F: 206—207° (korr.). Löslich in Eisessig, schwer löslich in Alkohol, Aceton oder Essigester, unlöslich in Benzol, CS_2, Äther, Ligroin und Wasser. — $K_3C_4H_2O_3N_3S$. Rötlichbraune Krystalle.

Glucosethioureid $C_7H_{14}O_5N_2S$ = $HO\cdot CH_2\cdot[CH(OH)]_4\cdot CH:N\cdot CS\cdot NH_2$. *B.* Aus Acetorhodanglucose (Syst. No. 2642) und methylalkoholischem Ammoniak bei 0° (E. FISCHER, *B.* 47, 1383). — Krystalle (aus Wasser durch Alkohol gefällt). Zersetzt sich gegen 215—216° (korr.). $[\alpha]_D^{20}$: —35,73° (in Wasser; p = 9). — Wird durch HgO in Glucose-cyanamid (?) übergeführt.

Acetylthioharnstoff $C_3H_6ON_2S$ = $CH_3\cdot CO\cdot NH\cdot CS\cdot NH_2$ *(S. 191)*. *B.* Aus Thioharnstoff und siedendem Essigsäureanhydrid, neben der Diacetylverbindung (KOHMANN, *Am. Soc.* 37, 2132). Man kocht N.N'-Diacetyl-thioharnstoff 70 Minuten mit Wasser (WERNER, *Soc.* 109, 1129). — Löslichkeit in Wasser bei 15°: 1,28% (W.). — Zersetzt sich bei 190—195° in HSCN, CS_2, Acetamid, Thioammelin und Dicyandiamid (W.). Wird durch ammoniakalische $AgNO_3$-Lösung in Acetylcyanamid verwandelt (W.).

N.N'-Diacetyl-thioharnstoff $C_5H_8O_2N_2S$ = $CH_3\cdot CO\cdot NH\cdot CS\cdot NH\cdot CO\cdot CH_3$. Zur Konstitution vgl. DIXON, TAYLOR, *Soc.* 117, 722; HUGERSHOFF, *B.* 58, 2477; LECHER, SIEFKEN, *A.* 456, 196. — *B.* Aus Thioharnstoff und siedendem Essigsäureanhydrid, neben der Monoacetylverbindung (KOHMANN, *Am. Soc.* 37, 2132). Aus Thioharnstoff und Essigsäureanhydrid bei 130° in Gegenwart einer kleinen Menge HCl oder H_2SO_4; Ausbeute 78% (WERNER, *Soc.* 109, 1128). — Hellgelbe Prismen (aus Essigsäureanhydrid oder 50%iger Essigsäure). F: 151° bis 152° (K.), 153° (W.). Sehr wenig löslich in kaltem Wasser (W.). — Wird beim Kochen mit Wasser in Acetylthioharnstoff verwandelt (W.). Einw. von $HgCl_2$: RAY, SEN, *Soc.* 115, 555.

N-Carbäthoxy-thioharnstoff $C_4H_8O_2N_2S$ = $C_2H_5\cdot O_2C\cdot NH\cdot CS\cdot NH_2$ *(S. 191)*. Gibt mit Acetaldehyd und HCl die Verbindung $C_6H_{13}O_3N_2ClS$, deren alkoh. Lösung bei Einw. von Wasser N-Carbäthoxy-thioharnstoff zurückliefert (DIXON, TAYLOR, *Soc.* 109, 1259).

Thioallophansäureamidin, Thiodicyandiamidin, Guanylthioharnstoff $C_2H_6N_4S$ = $H_2N\cdot C(:NH)\cdot NH\cdot CS\cdot NH_2$ *(S. 191)*. Spaltet bei Einw. von NaOBr-Lösung 1 Atom Stickstoff ab (v. CORDIER, *M.* 35, 20).

Dithioallophansäureäthylester $C_4H_8ON_2S_2$ = $H_2N\cdot CS\cdot NH\cdot CO\cdot S\cdot C_2H_5$ *(S. 192)*. *B.* Beim Erhitzen von Xanthogenamid mit P_2O_5 auf dem Wasserbad, neben anderen Produkten (BILLMANN, BJERRUM, *B.* 50, 509). — Krystalle (aus Wasser). F: 170°.

S-Substituierte Isothioharnstoffe.

S-Methyl-isothioharnstoff, „Pseudomethylthioharnstoff" $C_2H_6N_2S$ = $HN:C(NH_2)\cdot S\cdot CH_3$ *(S. 192)*. *B.* Durch Einw. von Diazomethan auf Thioharnstoff in Alkohol (WERNER, *Soc.* 115, 1171). Salze des S-Methyl-isothioharnstoffs entstehen bei der Umsetzung von Thioharnstoff mit den Methylestern verschiedener Säuren in der Wärme; z. B. entsteht

das Sulfat mit Dimethylsulfat, das Nitrat mit Methylnitrat in Methanol, das Rhodanid mit Methylrhodanid in siedendem Alkohol (TAYLOR, *Soc.* 111, 655). Das Sulfat entsteht auch aus Thioharnstoffsulfat und Methanol auf dem Wasserbad (T.). Geschwindigkeit der Bildung des Hydrojodids aus Thioharnstoff und CH_3I in absol. Alkohol und in Aceton bei 25°: GOLDSCHMIDT, HOUGEN, *Z. El. Ch.* 22, 342. — Liefert bei der Einw. von alkoh. Methylamin- oder Dimethylamin-Lösung Methyl- bezw. N.N-Dimethyl-guanidin (WHEELER, JAMIESON, *J. biol. Chem.* 4, 116; SCHENCK, *Ar.* 249, 477; *H.* 77, 334, 346). — Konstitution der Salze: TAYLOR, *Soc.* 111, 650; 117, 6; vgl. jedoch LECHER, HEUCK, *A.* 438, 173. — $C_2H_6N_2S + HI$. Elektrische Leitfähigkeit in Wasser und in absol. Alkohol bei 25°: GOLDSCHMIDT, HOUGEN, *Z. El. Ch.* 22, 339. — $2C_2H_6N_2S + H_2SO_4$. Krystallines Pulver. Zersetzt sich bei 235°; leicht löslich in Wasser (T.). — $C_2H_6N_2S + HNO_3$. Krystalle (aus HNO_3). F: 109—110° (T.). Leicht löslich in Methanol und Alkohol, löslich in Wasser. — $C_2H_6N_2S + HSCN$. F: 78—80° (T.). Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol. — **Pikrat.** F: 221° (T.). — **Salicylat** s. Syst. No. 1057.

S-Methyläther des Nitromalondialdehyd-monothioureids $C_5H_7O_3N_3S = CH_3\cdot S\cdot C(:NH)\cdot N:CH\cdot CH(NO_2)\cdot CHO$. *B.* Aus dem Kaliumsalz des Nitromalondialdehyd-monothioureids und Dimethylsulfat in Wasser (HALE, BRILL, *Am. Soc.* 34, 299). — Gelbe Krystalle (aus Äther). F: 78—79° (korr.). Löslich in Benzol, Äther, Alkohol, unlöslich in Wasser.

S-Äthyl-isothioharnstoff, „Pseudoäthylthioharnstoff" $C_3H_8N_2S = HN:C(NH_2)\cdot S\cdot C_2H_5$ *(S. 192)*. *B.* Aus Diazoäthan und Thioharnstoff in Alkohol (WERNER, *Soc.* 115, 1172). Salze des S-Äthyl-isothioharnstoffs entstehen bei der Umsetzung des Thioharnstoffs mit den Äthylestern verschiedener Säuren; z. B. entsteht das Sulfat bei der Einw. von Thioharnstoff auf Diäthylsulfat bei 100° (TAYLOR, *Soc.* 111, 656). Das Sulfat entsteht auch in geringer Menge aus Thioharnstoffsulfat und Alkohol bei Zimmertemperatur (T.). Geschwindigkeit der Bildung des Hydrojodids aus Thioharnstoff und Äthyljodid in Aceton bei 25°: GOLDSCHMIDT, HOUGEN, *Z. El. Ch.* 22, 346. — S-Äthyl-isothioharnstoff gibt mit siedendem wäßr. Ammoniak Guanidin und Äthylmercaptan (RATHKE, *B.* 17, 309). Liefert mit dem Natriumsalz des α-Oxal-propionsäurediäthylesters in Wasser 6-Oxy-2-äthylthio-5-methyl-pyrimidin-carbonsäure-(4)-äthylester (JOHNSON, MACKENZIE, *Am.* 42, 368). Gibt mit dem Natriumsalz des Formylbernsteinsäurediäthylesters in Wasser 4-Oxy-2-äthylthio-pyrimidin-essigsäure-(5)-äthylester und 4.4′-Dioxy-2.2′-diäthylthio-dipyrimidyl-(5.5′) (JOHNSON, PECK, AMBLER, *Am. Soc.* 33, 761). — Konstitution der Salze s. bei Methylisothioharnstoff. — $2C_3H_8N_2S + H_2SO_4$. Nadeln. F: 202° (Zers.) (T.). — $3C_3H_8N_2S + H_3PO_4$. Blättchen (aus Alkohol). Zersetzt sich bei 195—196° (T.). Leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol. — $C_3H_8N_2S + CH_3\cdot CO_2H$. Prismen mit 1 H_2O. Zersetzt sich bei 151—152° (T.). — $2C_3H_8N_2S + (CO_2H)_2$. Krystalle. F: 187—189° (T.). Leicht löslich in Wasser. — **Pikrat** $C_3H_8N_2S + C_6H_3O_7N_3$. F: 188° (WERNER, *Soc.* 115, 1172).

S-Allyl-isothioharnstoff $C_4H_8N_2S = CH_2:CH\cdot CH_2\cdot S\cdot C(NH_2):NH$ *(S. 193)*. *B.* Das Rhodanid entsteht aus Thioharnstoff und Allylrhodanid in Alkohol bei Zimmertemperatur im Laufe eines Monats (TAYLOR, *Soc.* 111, 660). — $C_4H_8N_2S + HSCN$. Gelbes Öl.

S.S-Methylen-diisothioharnstoff $C_3H_8N_4S_2 = CH_2[S\cdot C(NH_2):NH]_2$. *B.* Aus Methylenjodid und 2 Mol Thioharnstoff in heißem Alkohol bei nachfolgender Einw. von wäßr. Alkali (DIXON, TAYLOR, *Soc.* 109, 1255). — Weißer Niederschlag. F: 198° (unkorr.).

S-[α-Oxy-äthyl]-isothioharnstoff $C_3H_8ON_2S = CH_3\cdot CH(OH)\cdot S\cdot C(NH_2):NH$. *B.* Das salzsaure Salz entsteht aus Thioharnstoff und α-Chlor-äthylalkohol beim Eindunsten im Exsiccator oder aus Thioharnstoff-hydrochlorid und Acetaldehyd (DIXON, TAYLOR, *Soc.* 109, 1251). — $C_3H_8ON_2S + HCl$. Harte Masse. Gibt mit Wasser Äthylidenthioharnstoff (S. 76).

S-[α-Äthoxy-äthyl]-isothioharnstoff $C_5H_{12}ON_2S = C_2H_5\cdot O\cdot CH(CH_3)\cdot S\cdot C(NH_2):NH$. *B.* Aus Acetaldehyd, Alkohol und Thioharnstoff beim Einleiten von HCl oder aus Thioharnstoffhydrochlorid und Acetaldehyd in Alkohol (DIXON, TAYLOR, *Soc.* 109, 1252). — Weiße amorphe Masse. Zersetzt sich nach einigen Tagen in Alkohol und Äthylidenthioharnstoff. — $C_5H_{12}ON_2S + HCl$. Sirup.

S.N-Bis-[α-oxy-äthyl]-isothioharnstoff $C_5H_{12}O_2N_2S = HO\cdot CH(CH_3)\cdot N:C(NH_2)\cdot S\cdot CH(CH_3)\cdot OH$. *B.* Aus Thioharnstoff und überschüssigem Acetaldehyd beim Einleiten von HCl oder aus Thioharnstoff-hydrochlorid und überschüssigem Acetaldehyd (DIXON, TAYLOR, *Soc.* 109, 1252). — $C_5H_{12}O_2N_2S + HCl$.

Bis-[imino-amino-methyl]-disulfid, Formamidindisulfid $C_2H_6N_4S_2 = HN:C(NH_2)\cdot S\cdot S\cdot C(NH_2):NH$ *(S. 194)*. *B.* Salze des Formamidindisulfids entstehen bei der elektrolytischen Oxydation von Thioharnstoff in saurer Lösung (FICHTER, WENK, *B.* 45, 1374; F., BRAUN, *B.* 47, 1526). Bei der Einw. von Bromcyan auf Thioharnstoff in Gegenwart einer starken Säure (DIXON, TAYLOR, *Soc.* 103, 979). Das Hydrochlorid entsteht aus Thioharnstoff und SO_2Cl_2 in Alkohol (WERNER, *Soc.* 101, 2171). Das Hydrojodid entsteht aus der Verbindung $2CS(NH_2)_2 + I_2$ (S. 75) durch Einw. von Wasser (W., *Soc.* 101, 2175). Die Bildung des Hydro-

jodids aus Thioharnstoff und Jod in wäßr. Lösung verläuft nur in stark verd. Lösung quantitativ (W., *Soc.* **101**, 2168). Gleichgewicht zwischen Thioharnstoff, Jod und Formamidindisulfidhydrojodid in Wasser bei verschiedenen Konzentrationen: W., *Soc.* **101**, 2179. Das Nitrat entsteht aus Thioharnstoff in salpetersaurer Lösung bei Einw. von Jod (Ausbeute 99%), $NaNO_2$ (Ausbeute 93%), H_2O_2 (Ausbeute 90%) oder $KMnO_4$ (Ausbeute 74%) bei 0° (W., *Soc.* **101**, 2177; vgl. auch W., *Soc.* **101**, 2186). — Die Salze liefern bei der elektrolytischen Reduktion (F., Br.) und bei der Einw. von Zink und H_2SO_4 (W., *Soc.* **101**, 2178) Thioharnstoff. — $C_2H_6N_4S_2 + 2HCl$. Mikroskopische Nadeln. F: 155° (Zers.) (W., *Soc.* **101**, 2171). Sehr leicht löslich in Wasser. — $C_2H_6N_4S_2 + 2HI$. Prismen. F: 81° (Zers.) (W., *Soc.* **101**, 2169, 2175). Unlöslich in Chloroform. — $C_2H_6N_4S_2 + 2HI + I_2$. Grünlichschwarze Flüssigkeit. Unlöslich in kaltem Wasser, sehr wenig löslich in Chloroform (W., *Soc.* **101**, 2176). — $C_2H_6N_4S_2 + H_2SO_4$. Nadeln. Ziemlich löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol (F., W.). — $C_2H_6N_4S_2 + H_2S_2O_6$. Nadeln (F., Br.). — $C_2H_6N_4S_2 + H_2PtCl_6$. Orangegelbe Prismen. Zersetzt sich bei 180°, ohne zu schmelzen (W., *Soc.* **101**, 2171, 2176). Fast unlöslich in kaltem Wasser. — $C_2H_6N_4S_2 + 2HNO_3$. F: 110° (Zers.) (W., *Soc.* **101**, 2171, 2177). Löslich in Wasser zu 2%, in 5%iger Salpetersäure zu 0,03%. Ist im feinverteilten, trocknen Zustand sehr unbeständig; zersetzt sich zuweilen unter Explosion. — $C_2H_6N_4S_2 + 2CCl_3 \cdot CO_2H$. Krystalliner Niederschlag (F., Br.). — Pikrat $C_2H_6N_4S_2 + 2C_6H_3O_7N_3$. F: 154° (W., *Soc.* **101**, 2171, 2176).

Hydrazinderivate der Thiokohlensäure.

Thiokohlensäure-amid-hydrazid, Thiosemicarbazid $CH_5N_3S = H_2N \cdot NH \cdot CS \cdot NH_2$ *(S. 195)*. Reaktion mit $Hg(NO_2)_2$: Rây, Guha, *Soc.* **115**, 266; mit H_2PtCl_6: Rây; *Soc.* **115**, 874, 878. Thiosemicarbazid gibt mit NaOBr-Lösung die Verbindung $HO_3S \cdot C(:NH) \cdot NH \cdot NH \cdot CS \cdot NH_2$(?) (s. unten) (Linch, *Soc.* **101**, 1757). Mit N-Phenyl-benzimidchlorid in Alkohol entsteht 3.4.5-Triphenyl-1.2.4-triazol (Busch, Schneider, *J. pr.* [2] **89**, 321).

Thiosemicarbazon des 2-Azido-2-methyl-butanons-(3) $C_6H_{12}N_6S = (CH_3)_2C(N_3) \cdot C(CH_3):N \cdot NH \cdot CS \cdot NH_2$. *B.* Aus Thiosemicarbazid und 2-Azido-2-methyl-butanon-(3) in siedendem Alkohol (Forster, van Gelderen, *Soc.* **99**, 243). — Prismen (aus Benzol). F: 106° bis 107°. Leicht löslich in kaltem Chloroform, löslich in heißem Wasser, schwer löslich in heißem Petroläther.

Verbindung $C_2H_6O_3N_4S_2 = HO_3S \cdot C(:NH) \cdot NH \cdot NH \cdot CS \cdot NH_2$(?). *B.* Aus Thiosemicarbazid und NaOBr in Wasser unterhalb 30° (Linch, *Soc.* **101**, 1757). — Nadeln mit $1H_2O$ (aus verd. Alkohol). Wird bei 100° wasserfrei. F: 247° (Zers.).

Hydrazin-N.N'-bis-thiocarbonsäureamid, „Bis-thioharnstoff" $C_2H_6N_4S_2 = H_2N \cdot CS \cdot NH \cdot NH \cdot CS \cdot NH_2$ *(S. 196)*. Liefert beim Kochen mit konz. Salzsäure nicht Dithiourazol und salzsaures Thiourazolimid (Freund, Imgart, *B.* **28**, 949), sondern 2-Imino-5-thio-tetrahydro-1.3.4-thiodiazol $\overline{HN \cdot C(:NH) \cdot S \cdot CS \cdot NH}$ und 2.5-Diimino-tetrahydro-1.3.4-thiodiazol $\underline{HN \cdot C(:NH) \cdot S \cdot C(:NH) \cdot NH}$ (Syst. No. 4560) (Busch, Lotz, *J. pr.* [2] **90**, 259). Gibt mit Chloressigsäure in siedendem Wasser Bispseudothiohydantoin $\left[\begin{matrix} S \cdot C(:NH) \\ CH_2 \cdot CO \end{matrix} \right\rangle N - \Big]_2$ (Syst. No. 4298) (Frerichs, Förster, *A.* **371**, 257; Fr., Höller, *A.* **398**, 258).

Dithiokohlensäure und ihr Anhydrid (Schwefelkohlenstoff).

Dithiokohlensäureanhydrid, Schwefelkohlenstoff CS_2 *(S. 197)*. *B.* Gleichgewicht der Reaktion $C_{amorph} + S_{2\,gasförmig} \rightleftarrows CS_{2\,gasförmig}$ zwischen 800° und 1100°: Koref, *Z. anorg. Ch.* **66**, 73. Schwefelkohlenstoff entsteht aus Äthylsenföl und H_2S bei 40° (Anschütz, *A.* **371**, 216; *Ch. Z.* **34**, 89; vgl. Ponzio, *G.* **26** I, 326) oder aus Phenylsenföl und H_2S bei gewöhnlicher Temperatur (Proskauer, Sell, *B.* **9**, 1266). — Zur technischen Darstellung des Schwefelkohlenstoffs vgl. Taylor, *C.* **1913** I, 237; F. Ullmann, Enzyklopädie der technischen Chemie Bd. X [Berlin-Wien 1922], S. 184. Zusammenstellung der Patente: O. Kausch, Der Schwefelkohlenstoff [Berlin 1929].

Physikalische Eigenschaften.

Mechanische und thermische Eigenschaften. Krystallisiert monoklin oder triklin (Wahl, *C.* **1912** II, 1801; **1914** I, 21; *Ph. Ch.* **84**, 110). E: —111,6° (Timmermans, *C.* **1911** II, 1015), —112,0° (Henning, *Ann. Phys.* [4] **43**, 292). F: —112,16° (v. Siemens, *Ann. Phys.* [4] **42**, 885). Druckabhängigkeit des Schmelzpunktes: Tammann, *Ph. Ch.* **81**, 197. — Kp_{760}: 46,25° (Timmermans, *C.* **1910** II, 442; Tyrer, *Soc.* **105**, 2538). Für den Dampfdruck p in mm Hg gilt nach v. Siemens (*Ann. Phys.* [4] **42**, 880) zwischen —75° und +46°: $\log p = -1578{,}8/T + 1{,}75 \log T - 0{,}003874\,T + 4{,}67948$, nach Stock, Seelig (*B.* **52**, 680) zwischen —80° und +30°: $\log p = -1497{,}5/T + 1{,}75 \log T - 0{,}002990\,T + 4{,}1425$ (T in ° absol.). — D_4^0: 1,29272 (Ti., *C.* **1910** II, 442), 1,29304 (Ty.); D_4^{20}: 1,2632 (Lowry, *Soc.* **105**, 92); $D_4^{12,45}$:

1,27348; $D_4^{32,6}$: 1,25983; $D_4^{38,86}$: 1,24283 (SCHWERS, *Bl. Acad. Belg.* **1912**, 528; *Soc.* **101**, 1891). Wärmeausdehnung zwischen 0° und 39°: TY.; zwischen —140° und +20°: KÖRBER, *C.* **1912** I, 1274; *Ann. Phys.* [4] **37**, 1021; zwischen —63° und +13°: SEITZ, ALTERTHUM, LECHNER, *Ann. Phys.* [4] **49**, 90. Dampfdichte: SCHULZE, *C.* **1913** II, 1656. Volumisothermen und Volumisobaren des flüssigen Schwefelkohlenstoffs zwischen +15° und —105° und zwischen 1 und 1000 Atm.: SEITZ, LECHNER, *Ann. Phys.* [4] **49**, 109. Isotherme Kompressibilität bei 1—2 Atm. zwischen 0° (81,4×10^{-6} Atm.$^{-1}$) und 50° (116,3×10^{-6} Atm.$^{-1}$): TYRER, *Soc.* **105**, 2546; vgl. TY., *Soc.* **103**, 1686. Adiabatische Kompressibilität bei 0° und 23,5°: GAY, *C. r.* **156**, 1979; *Ann. Physique* [9] **6**, 127; zwischen 0° und 40°: TY. — Viscosität bei —13°: 0,00514, bei 0°: 0,00440, bei +35°: 0,00332 g/cmsec (FAUST, *Ph. Ch.* **79**, 101). Innere Reibung bei 1—3000 Atm. Druck zwischen 0° und 40°: FAUST, *C.* **1914** I, 1626; *Ph. Ch.* **86**, 487. — Oberflächenspannung bei 14°: 32,02; bei 28,5°: 29,97; bei 44°: 27,75 dyn/cm (WORLEY, *Soc.* **105**, 276); zwischen —77° (44,3 dyn/cm) und +40,9° (28,3 dyn/cm): JAEGER, *Z. anorg. Ch.* **101**, 98; vgl. VERSCHAFFELT, VAN DER NOOT, *C.* **1911** II, 929; MORGAN, THOMSSEN, *Am. Soc.* **33**, 663; *Ph. Ch.* **78**, 156; M., DAGHLIAN, *Am. Soc.* **33**, 675; *Ph. Ch.* **78**, 172; HARDY, *Pr. Roy. Soc.* [A] **88**, 311; HARKINS, BROWN, DAVIES, *Am. Soc.* **39**, 356. Geschwindigkeit des capillaren Aufstieges: LUCAS, *C.* **1918** I, 570; II, 501. Spezifische Wärme zwischen —76° und 0°: 0,2366 cal/g (KOREF, *Ann. Phys.* [4] **36**, 66); zwischen 10° und 15°: 0,221, zwischen 5° und 10°: 0,218 cal/g (MELLECOEUR, *A. ch.* [8] **23**, 564); vgl. ferner TYRER, *Ph. Ch.* **87**, 169. Molekularwärme des Dampfes Cp: 11,96 cal; Verhältnis der spezif. Wärmen Cp/Cv = 1,199 bei 17,5° und 202 mm Hg (THIBAUT, *Ann. Phys.* [4] **35**, 355). Wärmeleitfähigkeit: GOLDSCHMIDT, *C.* **1911** II, 344; EUCKEN, *C.* **1913** I, 1950. Verdampfungsgeschwindigkeit: VAILLANT, *C. r.* **150**, 215, 691.

Optische und elektrische Eigenschaften. n_D^{21}: 1,62779 (BUGARSZKY, *Ph. Ch.* **71**, 711); $n_{656,3}^{20,9}$: 1,61754; $n_D^{20,9}$: 1,62694; $n_{486}^{20,9}$: 1,65180; $n_{436}^{20,9}$: 1,67436 (SCHWERS, *Bl. Acad. Belg.* **1912**, 529). Brechungsindices bei anderen Temperaturen: SCH., *Bl. Acad. Belg.* **1912**, 265; *C.* **1912** II, 478. Lichtgeschwindigkeit in CS_2 in Abhängigkeit von der Wellenlänge: GUTTON, *C. r.* **152**, 1090. Absorption von Sonnenlicht: VALLOT, *C. r.* **161**, 128; von langwelligen Wärmestrahlen: RUBENS, v. WARTENBERG, *C.* **1912** I, 317. Zerstreuung und Polarisation des Lichtes durch CS_2-Dampf: STRUTT, *C.* **1919** I, 799. — Dielektr.-Konst. ($\lambda = \infty$) bei 15°: 2,61 (BERGHOLM, *Ann. Phys.* [4] **53**, 173); bei 21,5°: 2,646 (BUGARSZKY, *Ph. Ch.* **71**, 711); bei 22,2°: 2,74 (DOBROSSERDOW, Ж. **44**, 695; *C.* **1912** II, 789); zwischen —7° (2,65) und +37° (2,54): RATZ, *Ph. Ch.* **19**, 105. Dielektr.-Konst. für λ = 60 cm bei 18°: 2,65 (DOBROSSERDOW, Ж. **43**, 130; *C.* **1911** I, 955). Dielektr.-Konst. unter hohem Druck: RATZ; ORTVAY, *Ann. Phys.* [4] **36**, 18. Kerr-Konstante der elektrischen Doppelbrechung für Natriumlicht bei 20°: 3,04—3,20×10^{-7} (TAUERN, *Ann. Phys.* [4] **32**, 1083), 3,21×10^{-7} (LYON, *Ann. Phys.* [4] **46**, 764), 3,23×10^{-7} (CHAUMONT, *Ann. Physique* [9] **5**, 78); vgl. LIPPMANN, *Z. El. Ch.* **17**, 15; COTTON, MOUTON, *A. ch.* [8] **20**, 206 Elektrische Doppelbrechung zwischen 0° und 40°: BERGHOLM, *Ann. Phys.* [4] **51**, 423. Dauer der Einstellung der elektrischen Doppelbrechung: GUTTON, *C. r.* **156**, 388, 1372. Elektrostriktion von gasförmigem Schwefelkohlenstoff: GIURGEA, *C. r.* **153**, 1463. — Absorptionsvermögen für β-Strahlen: BORODOWSKY, *C.* **1910** I, 1689. Ionisation durch Röntgenstrahlen: BARKLA, PHILPOT, *C.* **1913** II, 565; durch α-Strahlen: TAYLOR, *C.* **1911** I, 1483; durch Radium-Strahlen: VAN DER BIJL, *Ann. Phys.* [4] **39**, 199; durch Radiumemanation: JAFFÉ, *C.* **1913** II, 120. Funkenlänge in Schwefelkohlenstoff-Dampf: WRIGHT, *Soc.* **111**, 648. Magnetische Drehung für verschiedene Wellenlängen: SCHWERS, *C.* **1913** I, 498; LOWRY, DICKSON, *Soc.* **103**, 1074; L., *Soc.* **105**, 92; RICHARDSON, *C.* **1916** I, 960; CHAUDIER, *C. r.* **156**, 1010; *Ann. Physique* [9] **2**, 132. — Magnetische Doppelbrechung: COTTON, MOUTON, *A. ch.* [8] **19**, 175; **28**, 237.

Physikalische Eigenschaften von Schwefelkohlenstoff-Gemischen.

Adsorption der Dämpfe an Kohle: SCHMIDT, HINTELER, *Ph. Ch.* **91**, 116; an Floridin, Infusorienerde und Knochenkohle: GURWITSCH, Ж. **47**, 808; *C.* **1923** III, 585. Wärmetönung bei der Benetzung von Kohle, Stärke, Ton und Kieselerde: GAUDECHON, *C. r.* **157**, 210; bei der Adsorption an Floridin, Knochenkohle bezw. Tonerde: GURWITSCH, Ж. **47**, 806; *C.* **1923** III, 585. Zerstäubung von Blei in CS_2 beim Schütteln: GURWITSCH, Ж. **48**, 858; *C.* **1923** I, 1254. Über kolloide Lösungen von Eis in Schwefelkohlenstoff vgl. Wo. OSTWALD, *C.* **1910** I, 1918. Stabilität von Schwefelkohlenstoff-Wasser-Emulsionen: NEWMAN, *J. phys. Chem.* **18**, 50.

Lösungsvermögen für Radiumemanation: RAMSTEDT, *C.* **1911** II, 1313; für Aktiniumemanation: v. HEVESY, *C.* **1912** I, 469; für Chlor: SANDQVIST, HAGELIN, *B.* **51**, 1517; für Phosphor: COHEN, INOUYE, *Ph. Ch.* **71**, 418. Lösungsvermögen von Schwefelkohlenstoff für verschiedene Schwefelarten und Einfluß auf ihre gegenseitige Umwandlung: WIGAND, *Ph. Ch.* **75**, 238; **77**, 423; ATEN, *Ph. Ch.* **86**, 26; **88**, 353. Lösungsvermögen für Ceresin und Paraffin: CHERCHEFFSKY, *C.* **1912** I, 379; für Anthracen, p-Dibrom-benzol und Phenanthren: HILDEBRAND, ELLEFSON, BEEBE, *Am. Soc.* **39**, 2302; für Benzylxanthogensäure: v. HALBAN,

HECHT, *Z. El. Ch.* **24**, 78. Löslichkeit in Wasser: DAVIS, *Am. Soc.* **38**, 1171. Die Löslichkeit in Wasser wird durch Zusatz von hippursaurem Natrium erhöht (NEUBERG, *Bio. Z.* **76**, 130). Verteilung von Alkohol und Brom zwischen Schwefelkohlenstoff und Wasser: BUGARSZKY, *Ph. Ch.* **71**, 753, 758. Verteilung von Brom zwischen Wasser und CS_2—CCl_4-Gemischen: HERZ, KURZER, *Z. El. Ch.* **16**, 871; von Jod zwischen Wasser bezw. wäßr. BaI_2-Lösungen und CS_2—CCl_4-Gemischen: H., K., *Z. El. Ch.* **16**, 241, 872. Verteilung von Borsäure zwischen Wasser und Amylalkohol-Schwefelkohlenstoff-Gemischen: H., K., *Z. El. Ch.* **16**, 870; von Essigsäure zwischen Wasser und einem CS_2—CCl_4-Gemisch: H., K., *Z. El. Ch.* **16**, 242. Verteilung von Äthylxanthogensäure zwischen Wasser und CS_2: v. HALBAN, HECHT, *Z. El. Ch.* **24**, 75. Zustandsdiagramm der ternären Systeme mit Wasser einerseits und Äthylalkohol, Propylalkohol bezw. Isobutylalkohol andererseits bei 15°: HOLMES, *Soc.* **113**, 267.

Kryoskopisches Verhalten in Benzol: BAUD, *C. r.* **150**, 529. Über die Ebullioskopie in Schwefelkohlenstoff-Lösungen vgl. z. B. OLIVIER, *R.* **37**, 234; MOLES, GÓMEZ, *Ph. Ch.* **90**, 596. Zusammensetzung des Dampfes und Destillation von Schwefelkohlenstoff-Tetrachlorkohlenstoff-Gemischen: ROSANOFF, BACON, WHITE, *Am. Soc.* **36**, 1809. Schwefelkohlenstoff bildet mit Methanol ein unzersetzt bei 37,5—38° siedendes und 12—13 Gew.-% Methanol enthaltendes Gemisch (GOLODETZ, Ж. **43**, 1054; *C.* **1912** I, 68; *Ch. Z.* **36**, 302). Gesamtdruck und Zusammensetzung des Dampfes über reinen und an Naphthalin, Pikrinsäure oder Campher gesättigten Gemischen mit Äther, über reinen und an Naphthalin oder Pikrinsäure gesättigten Gemischen mit Methylal, über reinen und an Pikrinsäure oder Acetanilid gesättigten Gemischen mit Aceton: MICHAUD, *Ann. Physique* [9] **6**, 315. Fraktionierte Destillation von Gemischen mit Aceton: ROSANOFF, BACON, *Am. Soc.* **37**, 308. Spannung und Zusammensetzung des Dampfes über Schwefelkohlenstoff-Benzol-Gemischen: SAMESHIMA, *Am. Soc.* **40**, 1503.

Dichte einiger Lösungen von Jod und Naphthalin in Schwefelkohlenstoff: DAWSON, *Soc.* **97**, 1046. Volumänderung beim Auflösen von Schwefel und Jod in Schwefelkohlenstoff: CAVAZZI, *G.* **44** I, 459. Dichte von Gemischen mit Chloroform bei 15°: VAN KLOOSTER, *Am. Soc.* **35**, 147; mit Zinntetrachlorid, Chloroform und Äther: SCHWERS, *C.* **1912** II, 478; mit Aceton zwischen —13° und +23°: FAUST, *Ph. Ch.* **79**, 101; mit Methylal und mit Aceton bei 25° und 35°: HUBBARD, *Ph. Ch.* **74**, 216; mit Isobutylalkohol, Essigsäure, Isobuttersäure, Isovaleriansäure: SCHWERS, *C.* **1912** II, 2016; *Soc.* **101**, 1891. Dichte von Lösungen von p-Nitrotoluol in CS_2: HYDE, *Am. Soc.* **34**, 1507. Dichte von Lösungen einiger organischer Substanzen in CS_2: TYRER, *Soc.* **97**, 2627; HYDE. — Viscosität von Gemischen mit Aceton: FAUST, *Ph. Ch.* **79**, 101. Diffusion von Phenol in Schwefelkohlenstoff: THOVERT, *Ann. Physique* [9] **2**, 409. — Oberflächenspannung von Gemischen mit Aceton: WORLEY, *Soc.* **105**, 276. Oberflächenspannung an der Grenze gegen Wasser: HARDY, *C.* **1913** II, 403; VAN DER NOOT, *C.* **1911** II, 1003; vgl. HARKINS, BROWN, DAVIES, *Am. Soc.* **39**, 356. Haften suspendierter Teilchen an der Grenze Wasser-Schwefelkohlenstoff: REINDERS, *C.* **1913** II, 1097, 2074. Art der Ausbreitung auf Wasser: POCKELS, *C.* **1916** I, 1233. — Wärmetönung beim Vermischen mit Aceton: YOUNG, vgl. KREMANN, *M.* **37**, 18; mit Benzol: HIROBE, vgl. SAMESHIMA, *Am. Soc.* **40**, 1508.

Brechungsindex von Gemischen mit Zinntetrachlorid, Chloroform, Diäthyläther: SCHWERS, *C.* **1912** II, 478; mit Isobutylalkohol, Essigsäure, Isobuttersäure, Isovaleriansäure: SCH., *C.* **1912** II, 2016; *Soc.* **101**, 1892; mit Methylal und Aceton: HUBBARD, *Ph. Ch.* **74**, 217; mit CCl_4 und m-Xylol: BERGHOLM, *Ann. Phys.* [4] **53**, 173. Dielektr.-Konst. von binären Gemischen mit Chloroform, CCl_4, Äthylenbromid, Heptan, Äther, Brombenzol, Toluol: DOBROSSERDOW, Ж. **44**, 698; *C.* **1912** II, 789; mit Tetrachlorkohlenstoff und m-Xylol: BERGHOLM, *Ann. Phys.* [4] **53**, 173. Elektrische Doppelbrechung von Gemischen mit CCl_4 und m-Xylol: BERGHOLM, *Ann. Phys.* [4] **53**, 173. — Leitfähigkeit von Kupfer-Salzen in CS_2: GATES, *J. phys. Chem.* **15**, 103; von Triisoamylaminrhodanid in CS_2: WALDEN, *C.* **1914** I, 220. — Magnetische Drehung binärer Gemische mit Isobutylalkohol, Essigsäure, Isobuttersäure, Isovaleriansäure: SCHWERS, *C.* **1913** I, 498; mit Äthylnitrat: PERKIN, vgl. SCH.

Reaktionsgeschwindigkeiten in Schwefelkohlenstoff-Lösungen wurden z. B. von BUGARSZKY (*Ph. Ch.* **71**, 715); AMANN (*C.* **1911** I, 1676); WIGAND (*Ph. Ch.* **77**, 444); v. HALBAN, KIRSCH (*Ph. Ch.* **82**, 325); TIMOFEJEW, ANDREASSOW (Ж. **47**, 841; *C.* **1916** I, 1015); OLIVIER (*R.* **37**, 230); v. HALBAN, HECHT (*Z. El. Ch.* **24**, 77) gemessen.

Chemisches Verhalten.

Bei der Lichtzersetzung des CS_2 entstehen keine flüchtigen Verbindungen (STOCK, SEELIG, *B.* **52**, 680). Beim Erhitzen des Dampfes im Quarzrohr auf 1000—1100° oder in Gegenwart von Eisen auf ca. 800° entsteht wenig Kohlensubsulfid (Ergw. Bd. I, S. 412); größere Mengen bilden sich beim Brennen eines Lichtbogens zwischen einer Graphit-Kathode und einer graphithaltigen Antimon-Anode (STOCK, PRAETORIUS, *B.* **45**, 3570). Beim Übergang des Lichtbogens in CS_2 an Elektroden aus Graphit und graphithaltigem Tellur bezw. Selen entsteht daneben noch Tellurschwefelkohlenstoff (S. 87) bezw. Selenschwefelkohlenstoff (S. 87) (ST.,

PR., *B.* 47, 131, 144). Bei Einw. der stillen elektrischen Entladung auf CS_2-Dampf entsteht ein Gas (Kohlenstoffmonosulfid?), das sich schon bei tiefer Temperatur unter Explosion zu einem festen Produkt (polymerem Kohlenstoffmonosulfid?) polymerisiert (DEWAR, JONES, *C.* 1910 I, 1923; *Chem. N.* 101, 86; 102, 61; *C.* 1912 I, 404). Das von LOSANITSCH (*B.* 40, 4658; *C.* 1914 II, 611) bei dieser Reaktion erhaltene, von ihm als polymerer Schwefelkohlenstoff bezeichnete Produkt ist nach DEWAR, JONES (*Pr. Roy. Soc.* [A] 85, 583) ein Gemisch von polymerem Kohlenmonosulfid mit Schwefel. Verhalten von CS_2-Dampf gegen aktiven Stickstoff: STRUTT, *C.* 1913 II, 931; MARTIN, *C.* 1913 II, 1211. Über die beim Durchgang der elektrischen Entladung durch CS_2 entstehenden Produkte vgl. a. MARTIN; STEAD, *C.* 1911 II, 1099. Entzündung eines Gemisches von CS_2 mit Sauerstoff durch Kompression: BRADSHAW, *C.* 1907 II, 123; *Ph. Ch.* 61, 378; vgl. a. WHITE, PRICE, *Soc.* 115, 1469. Elektrische Entzündung von Gemischen mit Luft: THORNTON, *C.* 1914 II, 383. Erzeugung kühler Flammen mit CS_2 durch Verdünnen mit CCl_4 oder CO_2: LEIGHTON, *J. phys. Chem.* 18, 622. Addition von KOH an Schwefelkohlenstoff in trocknem Äther: DEHN, MERLING, *Am. Soc.* 39, 2657. Schwefelkohlenstoff addiert Metallazide unter Bildung der entsprechenden Salze der Azidodithioameisensäure (S. 86) (SOMMER, *B.* 48, 1835). Verhalten gegen Goldhydrosole: ZSIGMONDY, *Z. anorg. Ch.* 96, 268. Schwefelkohlenstoff reagiert beim Schütteln und Erwärmen mit Mercurisalzen in Wasser unter Bildung von Dithiotrimercurisalzen $Hg_3S_2(Ac)_2$ (DENIGÈS, *Bl.* [4] 17, 354). Gibt in gasförmigem Zustand mit gasförmigem Nickelcarbonyl Nickelsulfid und CO (DEWAR, JONES, *Soc.* 97, 1226). Über Hemmung der katalytischen Wirkung von Nickel bei Hydrierungen durch Zusatz von CS_2 vgl. KELBER, *B.* 49, 1877. Zur Umsetzung mit UF_6 vgl. RUFF, HEINZELMANN, *Z. anorg. Ch.* 72, 81. Zur Reaktion mit CO_2 bei Rotglut vgl. noch R. MEYER, SCHUSTER, *B.* 44, 1932. Schwefelkohlenstoff gibt mit Nitromethan in Gegenwart von alkoh. Kalilauge nitrodithioessigsaures Kalium (Ergw. Bd. II, S. 102) (FREUND, *B.* 52, 542). Liefert mit Bleiphenolat in überschüssigem Phenol bei 100° Thiokohlensäure-O.O-diphenylester (Chem. Fabr. Ladenburg, D.R.P. 230827; *C.* 1911 I, 601; *Frdl.* 10, 1322). Schwefelkohlenstoff gibt mit Diguanid in wäßr. Lösung die Verbindung $C_3H_5N_5S_2$ (s. u.), in alkoh. Lösung Thioammelin (Syst. No. 3889) (RACKMANN, *A.* 376, 179). Liefert mit Anilin und Schwermetalloxyden in Alkohol die entsprechenden Salze der Phenyldithiocarbamidsäure; analog reagieren auch andere genügend basische aromatische primäre und sekundäre Amine (MAYER, FEHLMANN, *C.* 1910 II, 929; KRULLA, *B.* 46, 2670). Mit o-Amino-benzylamin bildet sich die Verbindung $C_6H_4\langle{}^{NH\cdot CS}_{CH_2\cdot NH}$ (*Hptw.*, Syst. No. 3567) (BUSCH, *J. pr.* [2] 51, 128).

Verwendung als Boden-Desinfektionsmittel: W. TRAPPMANN, Schädlingsbekämpfung [Leipzig 1927], S. 296, 331.

Entfernung von Schwefelkohlenstoff aus Leuchtgas: ROSS, RACE, *C.* 1910 II, 928; MAYER, FEHLMANN, *C.* 1910 II, 929; FUNK, *C.* 1910 II, 1252; KNOEVENAGEL, *C.* 1913 II, 1003; KUCKUK, *C.* 1913 II, 1003; KN., REIS, KUCKUK, D.R.P. 250909; *C.* 1912 II, 1170; EVANS, *C.* 1915 I, 1099; vgl. ferner F. ULLMANN, Enzyklopädie der technischen Chemie Bd. VII [Berlin-Wien 1919], S. 595; O. KAUSCH, Der Schwefelkohlenstoff [Berlin 1929], S. 192.

S. 204, Z. 9—6 v. u. statt „Aromatische Orthodiamine ... z. B. entsteht aus" lies „CS_2 liefert mit".

Nachweis und Bestimmung.

Nachweis von CS_2 durch Erwärmen mit konzentrierten wäßr. Lösungen von $HgSO_4$ bezw. $HgCl_2$ oder $Hg(NO_3)_2$ und mikroskopische Identifizierung der entstandenen Dithiotrimercurisalze: DENIGÈS, *Bl.* [4] 17, 360. Thalliumacetylacetonat gibt in Alkohol oder Benzol mit CS_2 einen orangefarbenen Niederschlag, mit Spuren von CS_2 eine gelbliche Trübung; in Ölgemischen läßt sich so noch 1% CS_2 sicher nachweisen (KUROWSKI, Ж. 42, 636; *B.* 43, 1079; vgl. a. UTZ, *C.* 1914 I, 578). Nachweis von CS_2 in extrahierten Ölen: MILLIAU, *C. r.* 153, 1021; UTZ. Prüfung auf Reinheit: MERCK, Prüfung der chemischen Reagenzien auf Reinheit, 3. Auflage [Darmstadt 1922], S. 322. — Bestimmung von CS_2 durch Überführung in Arsenxanthogenat: TARUGI, SORBINI, *C.* 1912 II, 1399. In Gasgemischen läßt sich der Gehalt an CS_2 durch die Volumenzunahme bestimmen, die das Gemisch beim Sättigen mit CS_2 erfährt (STOCK, SEELIG, *B.* 52, 675). Bestimmung neben COS, CO und CO_2 auf Grund der verschiedenen Geschwindigkeit der Absorption von CO_2, COS und CS_2 durch Alkalilauge: ST., S., *B.* 52, 672.

Umwandlungsprodukte des Schwefelkohlenstoffs von ungewisser Konstitution.

Tricarbondisulfid, Kohlensubsulfid C_3S_2 *(S. 207).* Vgl. Ergw. Bd. I, S. 412.

Verbindung $C_3H_5N_5S_2$. *B.* Bei der Einw. von CS_2 auf Diguanid in wäßr. Lösung (RACKMANN, *A.* 376, 179). — Rotbraune, ziemlich unbeständige Krystalle.

Verbindung CS_2Pt_2 *(S. 208).* Wird beim Erhitzen im Wasserstoffstrom unter Entwicklung von Schwefelwasserstoff zersetzt (MYLIUS, HÜTTNER, *Z. anorg. Ch.* 95, 274).

Ester der Dithiokohlensäure.

Dithiokohlensäure - O - methylester, Methylxanthogensäure $C_2H_4OS_2 = CH_3 \cdot O \cdot CS \cdot SH$ *(S. 208)*. *B.* Das Natriumsalz entsteht aus Natriummethylat und CS_2 unter Kühlung (RAGG, *Ch. Z.* **34**, 83). — Löslichkeit in Wasser von 0°: ca. 0,05 Mol/l (v. HALBAN, HECHT, *Z. El. Ch.* **24**, 66). — Zersetzung durch wäßr. Alkali: RAGG, *Ch. Z.* **34**, 83. Zersetzt sich in wäßr. Lösung bei Gegenwart von Säuren nach monomolekularer Reaktion (v. H., H.). Kinetik der Zersetzung in methylalkoholischer Lösung: v. H., H., *Z. El. Ch.* **24**, 73. Das Kaliumsalz liefert mit Thionylchlorid in CS_2 Schwefligsäure-methylxanthogensäure-anhydrid (RICHTER, *B.* **49**, 1028). Die Kupfer-, Zink-, Eisen- und Nickelsalze addieren Pyridin in wechselnden Mengen (s. Pyridin) (DUBSKY, *J. pr.* [2] **93**, 145). — $CuC_2H_3OS_2$. Hellgelbes Pulver (RA.). — $Zn(C_2H_3OS_2)_2$. Körnige Krystalle (aus Benzol) (DUBSKY, *J. pr.* [2] **93**, 148). Verkohlt allmählich beim Erhitzen. Ziemlich leicht löslich in heißem Benzol, Aceton und Pyridin. An der Luft beständig. Addiert bei Zimmertemperatur 3 Mol NH_3 (D., *J. pr.* [2] **93**, 160). — $Hg(C_2H_3OS_2)_2$. Gelblichweiße Nadeln (aus Aceton) (D., *J. pr.* [2] **93**, 150). F: 135—137° (Zers.). Sehr leicht löslich in Pyridin, unlöslich in den meisten anderen Lösungsmitteln. Zersetzt sich langsam beim Aufbewahren an der Luft. — $Pb(C_2H_3OS_2)_2$. Gelblichweiße Nadeln (aus Essigester) (D., *J. pr.* [2] **93**, 156). Verkohlt beim Erhitzen. Löslich in Pyridin und siedendem Essigester, unlöslich in Wasser, Alkohol und Äther. — $Bi(C_2H_3OS_2)_3$. Tiefgelbe Nadeln (aus Aceton) (D., *J. pr.* [2] **93**, 154). Verkohlt beim Erhitzen. Leicht löslich in Pyridin und Aceton, unlöslich in Wasser. An der Luft beständig. — $Cr(C_2H_3OS_2)_3$. Schwarze Krystalle (aus Benzol), die beim Zerreiben ein violettes Pulver geben. F: 150—152° (Zers.) (D., *J. pr.* [2] **93**, 154). Ziemlich leicht löslich in Aceton, Benzol und Pyridin, sehr wenig in Alkohol und Äther mit blauvioletter Farbe, unlöslich in Wasser. An der Luft beständig. — $Fe(C_2H_3OS_2)_3$. Schwarze Krystalle (aus Benzol) (D., *J. pr.* [2] **93**, 151). Leicht löslich in Äther, Alkohol, Schwefelkohlenstoff und Benzol, unlöslich in Wasser. Zerfällt beim längeren Aufbewahren und beim Erhitzen. — $Co(C_2H_3OS_2)_3$. Schwarze Krystalle (aus Benzol) (D., *J. pr.* [2] **93**, 152). Verkohlt beim Erhitzen. Sehr leicht löslich in Pyridin, ziemlich leicht in Äther, Alkohol und Schwefelkohlenstoff mit tiefgrüner Farbe, unlöslich in Wasser, Essigester, Ligroin und Xylol. An der Luft beständig. — $Ni(C_2H_3OS_2)_2$. Schwarze Nadeln (aus Essigester), welche beim Zerreiben in ein gelbbraunes Pulver übergehen (D., *J. pr.* [2] **93**, 146). Zersetzt sich bei 158—160°, ohne zu schmelzen. Leicht löslich in Alkohol, Aceton, Essigester, Schwefelkohlenstoff und Benzol, unlöslich in Wasser. An der Luft beständig.

Dithiokohlensäure - O.S - dimethylester, Methylxanthogensäure - methylester $C_3H_6OS_2 = CH_3 \cdot O \cdot CS \cdot S \cdot CH_3$ *(S. 208)*. Kp: 167°; D_4^0: 1,2030—1,2036; D_4^0: 1,1921; D_4^{16}: 1,1860; D_4^{18}: 1,1839; n_D^{18}: 1,5704—1,5707 (an verschiedenen Präparaten bestimmt) (DELÉPINE, *C. r.* **150**, 877; *Bl.* [4] **7**, 408; *A. ch.* [8] **25**, 557). — Die Dämpfe leuchten an der Luft (D.). Methylxanthogensäuremethylester absorbiert in wäßrig-ammoniakalischer Lösung rasch Sauerstoff unter Bildung von H_2SO_4, H_2SO_3, $H_2S_2O_3$ und $H_2S_3O_6$ (BILLETER, WAVRE, *Helv.* **1**, 171). Reaktion mit Methylamin: D., SCHVING, *Bl.* [4] **7**, 896. Methylxanthogensäuremethylester liefert mit Dimethylamin N.N-Dimethyl-thiocarbamidsäure-O-methylester (BILLETER, *B.* **43**, 1856; D., SCH., *Bl.* [4] **7**, 901) und reagiert analog mit Piperidin (D., SCH., *Bl.* [4] **7**, 902). Gibt beim Erwärmen mit Anilin auf 150° N.N'-Diphenyl-harnstoff (D., SCH., *Bl.* [4] **7**, 898).

Dithiokohlensäure-S.S'-dimethylester $C_3H_6OS_2 = CO(S \cdot CH_3)_2$ *(S. 209)*. $D_4^{17,5}$: 1,1913; $n_D^{17,5}$: 1,5504 (DELÉPINE, *A. ch.* [8] **25**, 555). — Reaktion mit Methylamin: D., SCHVING, *Bl.* [4] **7**, 896. Gibt beim Erhitzen mit Dimethylamin N.N-Dimethyl-thiocarbamidsäure-S-methylester, mit überschüssigem Äthylamin bei 100° symm. Diäthylharnstoff (D., SCH.).

Dithiokohlensäure - O - äthylester, Äthylxanthogensäure, „Xanthogensäure" $C_3H_6OS_2 = C_2H_5 \cdot O \cdot CS \cdot SH$ *(S. 209)*. *Darst.* Reines äthylxanthogensaures Natrium entsteht aus Natriumäthylat und CS_2 (RAGG, *Ch. Z.* **34**, 83). — F: ca. —53° (v. HALBAN, KIRSCH, *Ph. Ch.* **82**, 342 Anm. 3). Ultraviolettes Absorptionsspektrum der Säure in Ligroin: HANTZSCH, SCHARF, *B.* **46**, 3585. Löslichkeit in Wasser von 0°: ca. 0,02 Mol/l (v. HALBAN, HECHT, *Z. El. Ch.* **24**, 66). Verteilung zwischen Wasser einerseits und CS_2, Chloroform, Isoamylalkohol, Benzylalkohol, Nitrobenzol und Ligroin andrerseits: v. H., H., *Z. El. Ch.* **24**, 75. — Kinetik des Zerfalls in verschiedenen Lösungsmitteln: v. H., KIRSCH, *Ph. Ch.* **82**, 325; *B.* **45**, 2418; v. H., H., *Z. El. Ch.* **24**, 73. Der Zerfall wird durch Äthylalkohol außerordentlich beschleunigt (v. H., K.; v. H., H.; vgl. a. HANTZSCH, SCHARF, *B.* **46**, 3586). Zersetzung xanthogensaurer Salze beim Erhitzen: HÉBERT, *C. r.* **152**, 869; *Bl.* [4] **9**, 523. Kaliumäthylxanthogenat liefert bei Einw. von Säurechloriden (Thionylchlorid, Phosphoroxychlorid, Acetylchlorid, Benzoylchlorid, Benzolsulfonylchlorid) in CS_2 bei 30—45° die entsprechenden gemischten Säureanhydride (RICHTER, *B.* **49**, 1026). Bei der Einw. von Kaliumäthylxanthogenat auf Chloressigsäureäthylester entsteht Äthylxanthogenessigsäureäthylester (*Hptw. Bd. III, S. 256*) (ČECH, STEINER, *B.* **8**, 902); analog reagieren Chloressigsäuremethylester (TROEGER, VOLKMER, *J. pr.* [2] **70**, 445) und chloressigsaures Natrium in der Kälte (BIILMANN, *A.* **339**, 355; HOLMBERG, *J. pr.* [2] **71**, 266). Kinetik der Reaktion von Kaliumäthylxanthogenat

mit chloressigsauren Salzen und Chloracetamid: HOLMBERG, *Ph. Ch.* **88**, 388, 397. Kaliumäthylxanthogenat reagiert mit den Alkalisalzen der Brommalonsäure unter Bildung von äthylxanthogenmalonsauren Salzen; analog reagieren Äthylbrommalonsäure, Isopropylbrommalonsäure und Benzylbrommalonsäure; wird das Reaktionsgemisch sofort angesäuert, so entstehen Dixanthogen und die entsprechenden halogenfreien Malonsäuren (BILLMANN, MADSEN, *A.* **402**, 331). Bei der Umsetzung von äthylxanthogensaurem Kalium mit Brommalonsäurediäthylester entsteht neben freiem Schwefel Cyclobutandithion-(3.4)-tetracarbonsäure-(1.1.2.2)-tetraäthylester *(Hptw. Bd. X, S. 939)* (B., M.).

Xanthogensäure läßt sich auf Grund ihres leichten Zerfalls in Alkohol und CS_2 als Kaliumsalz mit Säure titrieren (HOLMBERG, *B.* **46**, 3853). Durch Überführung in Arsen-xanthogenat (s. u.) läßt sich Xanthogensäure jodometrisch bestimmen (TARUGI, SORBINI, *C.* **1912** II, 1398). Molybdate geben in mineralsaurer Lösung mit Kaliumxanthogenat einen roten, in organischen Solvenzien löslichen Niederschlag, der zum Nachweis von Molybdän geeignet ist (SIEWERT, *Z. ges. Naturw.* **23** [1864], 5; MALOWAN, *Z. anorg. Ch.* **108**, 73; KOPPEL, *Ch. Z.* **43**, 777). Verwendung von Xanthogensäure zur Bestimmung von Quecksilber: HOLMBERG, *B.* **46**, 3856.

$KC_3H_5OS_2$. Ultraviolettes Absorptionsspektrum der wäßr. Lösung: HANTZSCH, SCHARF, *B.* **46**, 3585. — $CuC_3H_5OS_2$. Verkohlt bei 180—200°; addiert Pyridin (DUBSKY, *J. pr.* [2] **93**, 157). — $Zn(C_3H_5OS_2)_2$. Gibt mit NH_3 und mit Pyridin Anlagerungsverbindungen (D., *J. pr.* [2] **93**, 159). — $As(C_3H_5OS_2)_3$. *B.* Durch Einw. von Kaliumxanthogenat auf eine schwach alkalische Kaliumarsenitlösung und Ansäuern mit Eisessig (TARUGI, SORBINI, *C.* **1912** II, 1398). F: 94,8° (korr.). Sehr leicht löslich in Chloroform, CS_2 und Benzol, löslich in heißem Ligroin, schwer löslich in Äther und Alkohol, unlöslich in Wasser. Zerfällt bei längerem Erhitzen auf ca. 100° in As_2S_3, $C_2H_5\cdot SH$, CS_2 und CO_2, bei stärkerem Erhitzen entstehen flüchtige Arsenverbindungen. Beständig gegen kalte Mineralsäuren und Alkalien, bei der Einw. von heißer konz. Schwefelsäure entsteht As_2S_3, beim Kochen mit Alkalien entstehen Sulfarsenite. Beim Erwärmen mit Anilin entstehen N.N'-Diphenyl-thioharnstoff und As_2S_3. — $Bi(C_3H_5OS_2)_3$. Gelbe Tafeln (aus Essigester). F: 106° (D.). — $Cr(C_3H_5OS_2)_3$. *B.* Aus Kaliumäthylxanthogenat und Chromalaun in wenig Wasser (D., *J. pr.* [2] **90**, 118). — $Fe(C_3H_5OS_2)_3$. Addiert 3 Mol Pyridin (D., *J. pr.* [2] **90**, 116). — $Co(C_3H_5OS_2)_3$. F: 117° (D., *J. pr.* [2] **90**, 117). — $Ni(C_3H_5OS_2)_2$. F: 137°; addiert 6 Mol NH_3 und 2 Mol Pyridin (D., *J. pr.* [2] **93**, 158). — $Ni(C_3H_5OS_2)_2+6NH_3$. Graublaue Blättchen, die an der Luft schnell grünlich und dann kupferrot werden (D.). — $Pt(C_3H_5OS_2)_2$. *B.* Aus 1 Mol cis-Dinitratodiamminplatin und 2 Mol Kaliumäthylxanthogenat (RAMBERG, *B.* **46**, 1698). — $Pt(C_3H_5OS_2)_2+2NH_3$. *B.* Aus 1 Mol trans-Dinitratodiamminplatin und 2 Mol Kaliumäthylxanthogenat (R.). Mikrokrystallinischer Niederschlag. Gibt beim Erwärmen mit Eisessig die Verbindung $Pt(C_3H_5OS_2)_2$.

Dithiokohlensäure-S-methylester-O-äthylester, Äthylxanthogensäuremethylester $C_4H_8OS_2 = C_2H_5\cdot O\cdot CS\cdot S\cdot CH_3$ *(S. 210)*. Kp: 184° (DELÉPINE, *C. r.* **150**, 877; *Bl.* [4] 7, 405). Die Dämpfe lumineszieren an der Luft (DE.). Gibt mit Dimethylamin N.N-Dimethyl-thiocarbamidsäure-O-äthylester (WHEELER, DUSTIN, *Am.* **24**, 435; DE.; BILLETER, *B.* **43**, 1856).

Dithiokohlensäure-O-methylester-S-äthylester, Methylxanthogensäureäthylester $C_4H_8OS_2 = CH_3\cdot O\cdot CS\cdot S\cdot C_2H_5$ *(S. 210)*. D_4^{15}: 1,1330; n_D^{15}: 1,554; die Dämpfe lumineszieren an der Luft (DELÉPINE, *C. r.* **150**, 877; *Bl.* [4] 7, 408; *A. ch.* [8] **25**, 557).

Dithiokohlensäure-O.S-diäthylester, Äthylxanthogensäureäthylester $C_5H_{10}OS_2 = C_2H_5\cdot O\cdot CS\cdot S\cdot C_2H_5$ *(S. 210)*. *B.* Aus Kupfer-, Silber-, Quecksilber- und Nickeläthylxanthogenat beim Erhitzen auf 350° (HÉBERT, *C. r.* **152**, 869; *Bl.* [4] **9**, 523). — Kp: 200° (DELÉPINE, *C. r.* **150**, 877). Ultraviolettes Absorptionsspektrum des Dampfes: PURVIS, *C.* **1911** II, 536; der Lösungen in Alkohol, Äther und Ligroin: HANTZSCH, SCHARF, *B.* **46**, 3585; PURVIS, JONES, TASKER, *Soc.* **97**, 2288, 2290. — Absorbiert in wäßrig-ammoniakalischer Lösung lebhaft Sauerstoff unter Bildung von Thiokohlensäure-O.S-diäthylester (BILLETER, WAVRE, *Helv.* **1**, 171). Die Dämpfe lumineszieren an der Luft (D.).

Dithiokohlensäure-S.S'-diäthylester $C_5H_{10}OS_2 = CO(S\cdot C_2H_5)_2$ *(S. 211)*. Ultraviolettes Absorptionsspektrum der alkoh. Lösung: PURVIS, JONES, TASKER, *Soc.* **97**, 2288, 2290.

Dithiokohlensäure-O-propylester, Propylxanthogensäure $C_4H_8OS_2 = C_3H_7\cdot O\cdot CS\cdot SH$ *(S. 211)*. *B.* Das Natriumsalz entsteht aus Natriumpropylat und CS_2 (RAGG, *Ch. Z.* **34**, 83). — $CuC_4H_7OS_2$. Löslich in CCl_4, unlöslich in Petroläther.

Dithiokohlensäure-S-methylester-O-propylester, Propylxanthogensäuremethylester $C_5H_{10}OS_2 = C_3H_7\cdot O\cdot CS\cdot S\cdot CH_3$ *(S. 211)*. Gelbliche, anisartig riechende Flüssigkeit. D_4^0: 1,1039; D_4^{16}: 1,0883; D_4^{20}: 1,0845; n_D^{20}: 1,5379 (DELÉPINE, *C. r.* **150**, 877; *Bl.* [4] 7, 409; *A. ch.* [8] **25**, 557). — Gibt mit alkoh. Ammoniak bei Zimmertemperatur Thiocarbamidsäure-O-propylester (D., SCHVING, *Bl.* [4] 7, 902). Die Dämpfe lumineszieren an der Luft (D.).

Dithiokohlensäure-O-methylester-S-propylester, Methylxanthogensäurepropylester $C_5H_{10}OS_2 = CH_3 \cdot O \cdot CS \cdot S \cdot C_3H_7$. Gelbliche, anisartig riechende Flüssigkeit. Kp: 201—203°; D_4^0: 1,1074; D_4^{15}: 1,0931; $D_4^{16,5}$: 1,0917; $n_D^{16,5}$: 1,5405 (DELÉPINE, *C. r.* **150**, 877; *Bl.* [4] **7**, 409; *A. ch.* [8] **25**, 557). — Die Dämpfe lumineszieren an der Luft.

Dithiokohlensäure-O-isobutylester, Isobutylxanthogensäure $C_5H_{10}OS_2 = (CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot O \cdot CS \cdot SH$ *(S. 211)*. *B.* Das Natriumsalz entsteht aus Natriumisobutylat und CS_2 bei schwachem Erwärmen (RAGG, *Ch. Z.* **34**, 83). — $CuC_5H_9OS_2$. Hellgelbes Pulver. Löslich in Isobutylalkohol, fast unlöslich in Alkohol.

Dithiokohlensäure-O-isoamylester, Isoamylxanthogensäure $C_6H_{12}OS_2 = C_5H_{11} \cdot O \cdot CS \cdot SH$ *(S. 212)*. *B.* Das Natriumsalz entsteht aus Natriumisoamylat und CS_2 auf dem Wasserbad (RAGG, *Ch. Z.* **34**, 83). — $CuC_6H_{11}OS_2$. Hellgelb.

Dithiokohlensäure-S-methylester-O-[α-tert.-butyl-äthyl]-ester, [Methyl-tert.-butyl-methyl]-xanthogensäuremethylester $C_8H_{16}OS_2 = (CH_3)_3C \cdot CH(CH_3) \cdot O \cdot CS \cdot S \cdot CH_3$. *B.* Beim Erwärmen von CS_2 und CH_3I mit der Kaliumverbindung des Pinakolinalkohols auf dem Wasserbad (FOMIN, SOCHANSKI, *B.* **46**, 245). — Kp_{12}: 100°. D_4^{17}: 1,0228. — Zerfällt beim Erhitzen auf 160—175° in tert.-Butyläthylen, Kohlenoxysulfid und Methylmercaptan.

Essigsäure-äthylxanthogensäure-anhydrid $C_5H_8O_2S_2 = C_2H_5 \cdot O \cdot CS \cdot S \cdot CO \cdot CH_3$ *(S. 213)*. *B.* Aus Acetylchlorid und äthylxanthogensaurem Kalium in CS_2 bei 30° (RICHTER, *B.* **49**, 1028). — Gelbe, leicht bewegliche, lichtbrechende Flüssigkeit von eigenartigem, scharf saurem und mercaptanähnlichem Geruch. Schwerer als Wasser. — Zersetzt sich bei der Vakuumdestillation und bei der Einw. von Wasser.

„Äthylxanthogensäureanhydrid" $C_6H_{10}O_2S_3 = C_2H_5 \cdot O \cdot CS \cdot S \cdot CS \cdot O \cdot C_2H_5$ *(S. 213)*. Ultraviolettes Absorptionsspektrum in Alkohol: HANTZSCH, SCHARF, *B.* **46**, 3585.

Persulfide aus Dithiokohlensäure-O-alkylestern.

O-Methyl-thiokohlensäure-disulfid, Bis-methylxanthogen $C_4H_6O_2S_4 = [CH_3 \cdot O \cdot CS \cdot S—]_2$ *(S. 214)*. *B.* Aus methylxanthogensaurem Natrium in Methanol und $CuSO_4$ (RAGG, *Ch. Z.* **34**, 83). — Braungelbes, dickflüssiges Öl von acetonähnlichem Geruch. Kp: 122° (Zers.). D: 1,180.

O-Äthyl-thiokohlensäure-disulfid, Bis-äthylxanthogen, „Dixanthogen" $C_6H_{10}O_2S_4 = [C_2H_5 \cdot O \cdot CS \cdot S—]_2$ *(S. 214)*. *B.* {Neben Cuproäthylxanthogenat ..... (... DEBUS, *A.* **72**, 7}; RAGG, *Ch. Z.* **34**, 83).

O-Propyl-thiokohlensäure-disulfid, Bis-propylxanthogen $C_8H_{14}O_2S_4 = [C_3H_7 \cdot O \cdot CS \cdot S—]_2$ *(S. 214)*. *B.* Aus propylxanthogensaurem Natrium und $CuSO_4$ (RAGG, *Ch. Z.* **34**, 83). — Braune Flüssigkeit. Kp: 117° (Zers.). D: 1,087.

O-Isobutyl-thiokohlensäure-disulfid, Bis-isobutylxanthogen $C_{10}H_{18}O_2S_4 = [(CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot O \cdot CS \cdot S—]_2$ *(S. 214)*. *B.* Aus isobutylxanthogensaurem Natrium und $CuSO_4$ (RAGG, *Ch. Z.* **34**, 83). — Gelbes Öl. Kp: 165°. D: 1,080.

O-Isoamyl-thiokohlensäure-disulfid, Bis-isoamylxanthogen $C_{12}H_{22}O_2S_4 = [C_5H_{11} \cdot O \cdot CS \cdot S—]_2$ *(S. 214)*. *B.* Aus isoamylxanthogensaurem Natrium und $CuSO_4$ (RAGG, *Ch. Z.* **34**, 83). — Nicht rein erhalten. Dunkelgelbes Öl. Kp: 158°. D: 1,007.

Kuppelungsprodukte aus Dithiokohlensäure und Sauerstoffsäuren.

Schwefligsäure-methylxanthogensäure-anhydrid $C_4H_6O_3S_5 = (CH_3 \cdot O \cdot CS \cdot S)_2SO$. *B.* Aus Thionylchlorid und methylxanthogensaurem Kalium in CS_2 bei 30° (RICHTER, *B.* **49**, 1028). — Krystalle, die bei Handwärme schmelzen.

Schwefligsäure-äthylxanthogensäure-anhydrid $C_6H_{10}O_3S_5 = (C_2H_5 \cdot O \cdot CS \cdot S)_2SO$. *B.* Aus Thionylchlorid und äthylxanthogensaurem Kalium in CS_2 bei 30° (RICHTER, *B.* **49**, 1027). — Goldgelbe, lichtbrechende Flüssigkeit, die intensiv nach SO_2 riecht. Schwerer als Wasser. Leicht löslich in den gebräuchlichen Solvenzien, unlöslich in Wasser. — Gibt mit Anilin in alkoh. Lösung Thiocarbanilsäure-O-äthylester und N.N'-Diphenyl-thioharnstoff.

Phosphorsäure-äthylxanthogensäure-anhydrid $C_9H_{15}O_4S_6P = (C_2H_5 \cdot O \cdot CS \cdot S)_3PO$. *B.* Aus Phosphoroxychlorid und äthylxanthogensaurem Kalium in CS_2 bei 40—45° (RICHTER, *B.* **49**, 1028). — Goldgelbe, lichtbrechende Flüssigkeit von unangenehmem Geruch.

Kuppelungsprodukte aus Dithiokohlensäure und Chlorwasserstoff, Ammoniak, Hydrazin, Stickstoffwasserstoffsäure.

Dithiokohlensäure-S-äthylester-chlorid, Chlordithioameisensäureäthylester $C_3H_5ClS_2 = ClCS \cdot S \cdot C_2H_5$ *(S. 214)*. *B.* {Aus ... Thiophosgen (... vgl. v. BRAUN, *B.* **35**, 3377}; HOUBEN, SCHULTZE, *B.* **44**, 3232). — Rotgelbes, scharf riechendes, zu Tränen reizendes Öl. Kp_{10}: 80—81°; Kp_{15}: 74—75° (H., SCH.). — Zur Umsetzung mit alkal. Arsenitlösung,

mit NaI in Aceton, mit anthranilsaurem Kalium und mit Organomagnesiumverbindungen vgl. H., SCH.

Dithiokohlensäureamid, Dithiocarbamidsäure, Aminodithioameisensäure $CH_3NS_2 = H_2N\cdot CS\cdot SH$ *(S. 216)*. Das Ammoniumsalz gibt mit Chloracetanilid in wäßr. Lösung [Thiocarbaminyl-thioglykolsäure]-anilid (vgl. *Hptw. Bd. XII, S. 485*), Thiodiglykolsäure-dianilid (Syst. No. 1646) und die Verbindung $CS(S\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_5)_2$ (Syst. No. 1646) (HOLMBERG, PSILANDERHIELM, *J. pr.* [2] **82**, 444).

Cyanamino-dithioameisensäure, N-Cyan-dithiocarbamidsäure, „Dithiocyansäure, Isodithiocyansäure" $C_2H_2N_2S_2 = NC\cdot NH\cdot CS\cdot SH$ *(S. 216)*. *B.* Beim Erhitzen von Ammoniumrhodanid mit Acetanhydrid (JOHNSON, HILL, BAILEY, *Am. Soc.* **37**, 2415). — Zersetzt sich oberhalb 200°, ohne zu schmelzen. — Verwendung des Kupfer- und Bleisalzes als Initialsprengstoff: CALVET, D.R.P. 263231; *C.* **1913** II, 836.

Dithiokohlensäure-methylester-amid, Dithiocarbamidsäuremethylester $C_2H_5NS_2 = H_2N\cdot CS\cdot S\cdot CH_3$ *(S. 217)*. *B.* Aus Trithiokohlensäuredimethylester und methylalkoholischem Ammoniak in geringer Menge (DELÉPINE, SCHVING, *Bl.* [4] **7**, 895). — F: 42°. — Gibt mit Kalilauge Kaliumrhodanid und Kaliummethylmercaptid.

N-Acetyl-dithiocarbamidsäureäthylester $C_5H_9ONS_2 = CH_3\cdot CO\cdot NH\cdot CS\cdot S\cdot C_2H_5$ *(S. 218)*. Gibt mit Glykokoll ω-Acetyl-thiohydantoinsäure (WHEELER, NICOLET, JOHNSON, *Am.* **46**, 472).

Dithiokohlensäuremonohydrazid, Hydrazindithiocarbonsäure, „Dithiocarbazinsäure" $CH_4N_2S_2 = H_2N\cdot NH\cdot CS\cdot SH$ *(S. 221)*. *B.* Das Kaliumsalz entsteht, wenn man unter Kühlung zu einem Gemisch von Hydrazinhydrat und absolut-alkoholischer Kalilauge mit absol. Alkohol verdünnten Schwefelkohlenstoff in kleinen Portionen hinzugibt (BUSCH, *J. pr.* [2] **93**, 59). — $KCH_3N_2S_2$. Nädelchen (aus Alkohol). Sehr wenig löslich in absol. Alkohol, leicht in Wasser. Färbt sich an der Luft rot.

Carbomethoxydithiocarbazinsäure $C_3H_6O_2N_2S_2 = CH_3\cdot O_2C\cdot NH\cdot NH\cdot CS\cdot SH$. *B.* Das Kaliumsalz entsteht aus Hydrazincarbonsäuremethylester, Schwefelkohlenstoff und alkoh. Kalilauge (BUSCH, *J. pr.* [2] **93**, 58). — $KC_3H_5O_2N_2S_2$. Nädelchen (aus Alkohol). Leicht löslich in Wasser, schwerer in absol. Alkohol.

Dithiocarbazinsäuremethylester $C_2H_6N_2S_2 = H_2N\cdot NH\cdot CS\cdot S\cdot CH_3$. *B.* Aus dithiocarbazinsaurem Kalium und Methyljodid (BUSCH, *J. pr.* [2] **93**, 60). — Prismen (aus Benzol). F: 79°. Leicht löslich in Chloroform, ziemlich schwer in Äther. Zerfällt in siedendem Alkohol. — $C_2H_6N_2S_2 + 2HCl$. Prismen. F: 165—166° (Zers.) (B., *J. pr.* [2] **93**, 354). Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol. Liefert beim Erwärmen mit Kaliumrhodanid die Verbindung

```
HS·C—S—C·S·CH3
  ‖      ‖
  N——————N
```
(Syst. No. 4577).

Carbaminyldithiocarbazinsäuremethylester $C_3H_7ON_3S_2 = H_2N\cdot CO\cdot NH\cdot NH\cdot CS\cdot S\cdot CH_3$. *B.* Aus Semicarbazid, Schwefelkohlenstoff, alkoh. Kalilauge und Methyljodid (BUSCH, *J. pr.* [2] **93**, 343). — Nadeln (aus Wasser). F: 191—192° (Zers.). Löslich in siedendem Eisessig und Aceton, schwer löslich in Alkohol, unlöslich in Benzol, Äther, Chloroform und Ligroin.

Verbindung $C_4H_9N_3S_3 = H_2N\cdot C(S\cdot CH_3):N\cdot NH\cdot CS\cdot S\cdot CH_3$(?). *B.* Aus Thiosemicarbazid in verdünnter alkoholischer Lösung, Schwefelkohlenstoff, alkoh. Kalilauge und Methyljodid (BUSCH, *J. pr.* [2] **93**, 356). — Prismen (aus Benzol). F: 101—102°, zersetzt sich bei ca. 120°. Leicht löslich in heißem Alkohol, Benzol, Chloroform, schwer in Äther und Petroläther. — Liefert beim Erhitzen mit Alkohol, Benzol oder sehr verd. Mineralsäuren die Verbindung

```
   HN——N
   |   ‖
HN:C·S·C·S·CH3
```
(Syst. No. 4577). Verhalten gegen CH_3I s. den folgenden Artikel. Gibt ein krystallinisches, in Wasser leicht lösliches Kaliumsalz.

Verbindung $C_5H_{11}N_3S_3 = H_2N\cdot C(S\cdot CH_3):N\cdot N:C(S\cdot CH_3)_2$(?). *B.* Aus der Verbindung $H_2N\cdot C(S\cdot CH_3):N\cdot NH\cdot CS\cdot S\cdot CH_3$ (s. o.) mit Methyljodid in alkal. Lösung (BUSCH, *J. pr.* [2] **93**, 358). — Prismen (aus Benzol + Petroläther). F: 59—60°. Spaltet beim Erwärmen mit Alkalien Methylmercaptan ab. — **Hydrochlorid.** Leicht löslich in Wasser.

Dithiokohlensäureazid, Azidodithioameisensäure $CHN_3S_2 = N_3\cdot CS\cdot SH$. Die Salze sind sehr explosiv. — $NaCN_3S_2 + 4H_2O$. *B.* Durch Einw. von CS_2 auf Natriumazid in wäßr. Lösung bei 40—50° (SOMMER, *B.* **48**, 1835). Prismen. Sehr leicht löslich in Wasser. Ist im verschlossenen Gefäß unterhalb 10° beständig. Verwittert an der Luft. Verpufft beim Erhitzen. Einw. von Oxydationsmitteln: S., *B.* **48**, 1841. — **Kupfersalz.** Gelb. Unlöslich in verd. Salzsäure und HNO_3; löslich in Ammoniak mit grüner Farbe. — **Silbersalz.** Käsig. Unlöslich in Salpetersäure und Ammoniak. — $BaC_2N_6S_4 + 5H_2O$. Luftbeständige Tafeln. — **Zinksalz.** Weiß. Löslich in Ammoniak, Salzsäure, Salpetersäure und Essigsäure. —

Cadmiumsalz. Nadeln. Löslich in Ammoniak, Salzsäure, Salpetersäure; unlöslich in verd. Essigsäure. — **Mercurosalz.** Löslich in verd. Salzsäure, unlöslich in verd. kalter Salpetersäure. — **Mercurisalz.** Krystallinischer Niederschlag. Leicht löslich in Ammoniak, löslich in verd. Salzsäure, in überschüssiger $HgCl_2$-Lösung; schwer löslich in kalter verd. Salpetersäure; löslich in verd. Alkohol, Äther, CS_2 und Essigester. — **Bleisalz.** Gelblichweiß. Löslich in verdünnter kalter Salzsäure und HNO_3. — **Wismutsalz.** Gelb. Löslich in kalter verd. Salpetersäure, Salzsäure und Essigsäure.

Trithiokohlensäure und Derivate.

Trithiokohlensäure $CH_2S_3 = CS(SH)_2$ *(S. 221).* Das Kaliumsalz gibt mit Chloracetanilid Thiodiglykolsäuredianilid (Holmberg, Psilanderhielm, *J. pr.* [2] **82**, 445).

Trithiokohlensäuredimethylester $C_3H_6S_3 = CS(S\cdot CH_3)_2$ *(S. 224). B.* Aus Kaliumtrithiocarbonat und Dimethylsulfat (Delépine, Schving, *Bl.* [4] 7, 895, 901; *A. ch.* [8] **25**, 557). — Kp: 225°. D_4^0: 1,2820; D_4^{11}: 1,2652; D_4^{17}: 1,2630; n_D^{17}: 1,6855. — Gibt mit methylalkoholischem Ammoniak neben viel Ammoniumrhodanid Dithiocarbamidsäuremethylester. Reaktion mit Methylamin: D., Sch. Liefert mit Anilin bei 150° N.N'-Diphenyl-thioharnstoff.

Trithiokohlensäuremonoäthylester, Äthyltrithiokohlensäure $C_3H_6S_3 = C_2H_5\cdot S\cdot CS\cdot SH$ *(S. 224).* $KC_3H_5S_3$. Gibt mit Chloracetanilid die Verbindung $C_2H_5\cdot S\cdot CS\cdot S\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_5$ (Holmberg, Psilanderhielm, *J. pr.* [2] **82**, 450).

Trithiokohlensäurediäthylester $C_5H_{10}S_3 = CS(S\cdot C_2H_5)_2$ *(S. 224).* Tief rötlichorangefarbene Flüssigkeit. Kp_{760}: 240°; Kp_{10}: 118—119° (Purvis, Jones, Tasker, *Soc.* **97**, 2288). Ultraviolettes Absorptionsspektrum des Dampfes und der alkoh. Lösung: P., *C.* **1911** II, 536; P., J., T., *Soc.* **97**, 2290.

Selen-Analoga und Tellur-Analoga der Kohlensäure bezw. ihrer Derivate.

Selenocyansäure, Selencyanwasserstoff CHNSe *(S. 225).* Kaliumselenocyanat gibt mit o-Nitro-diazobenzol in schwach essigsaurer Lösung o-Nitro-phenylselencyanid; analog reagieren die Diazoverbindungen von p-Nitranilin, Sulfanilsäure, p-Amino-benzoesäure und Arsanilsäure (Bauer, *B.* **46**, 93). — $(NH_4)_2Pt(CNSe)_6$. Rhombisch bipyramidale, schwärzliche Krystalle (Billows, *Z. Kr.* **50**, 495). — $K_2Pt(CNSe)_6$. Rhombisch pyramidale, schwärzliche Krystalle (Billows, *Z. Kr.* **50**, 494). Addiert bei Zimmertemperatur und 1 Atm. Druck ca. 6 Mol NH_3 (Peters, *Z. anorg. Ch.* **77**, 182). — $K_2Pt(CNSe)_6 + 2H_2O$. Trigonal skalenoedrische rote Krystalle (Billows, *Z. Kr.* **50**, 495).

Selenokohlensäurediamid, Selenharnstoff $CH_4N_2Se = H_2N\cdot CSe\cdot NH_2$ *(S. 227).* Spaltet mit NaOBr ca. 1/2 Atom Stickstoff ab (v. Cordier, *M.* **35**, 20).

Kohlenstoff-sulfid-selenid, Selenschwefelkohlenstoff CSSe. *B.* Durch anodische Zerstäubung einer graphithaltigen Selenelektrode unter CS_2; von gleichzeitig entstandenem C_3S_2 trennt man durch Extraktion mit CS_2-Dampf und Behandlung mit β-Naphthylamin (Stock, Willfroth, *B.* **47**, 147). — Gelbe, luftbeständige Flüssigkeit von zwiebelartig-stechendem Geruch. F: —85°. Kp_{748}: 84°. D^{20}: 1,979. n_D^{20}: 1,7349; n_D^{21}: 1,7332. — Zersetzt sich durch Einw. von Licht und Wärme oder bei längerem Aufbewahren bei Zimmertemperatur unter Bildung von CS_2 und anderen Produkten. Entzündet sich nicht in Berührung mit einer Flamme. Gibt mit Natriumäthylat in alkoh. Lösung das Natriumsalz des Thioselenokohlensäure-O-äthylesters.

Thioselenokohlensäure-O-äthylester, „Selenxanthogensäure" $C_3H_6OSSe = C_2H_5\cdot O\cdot CSe\cdot SH$. *B.* Das Natriumsalz entsteht aus Natriumäthylat und Selenschwefelkohlenstoff in Alkohol (Stock, Willfroth, *B.* **47**, 152). — NaC_3H_5OSSe. Gelbe, unangenehm riechende Krystalle. Leicht löslich in Alkohol und Äther. Zerfließt an der Luft. Zersetzt sich beim mehrtägigen Aufbewahren und beim Erwärmen.

Kohlenstoff-sulfid-tellurid, Tellurschwefelkohlenstoff CSTe. *B.* Bei anodischer Zerstäubung einer graphithaltigen Tellurelektrode unter Schwefelkohlenstoff; man trennt von gleichzeitig entstandenem C_3S_2 durch fraktionierte Extraktion mit CS_2-Dampf und durch Behandlung mit β-Naphthylamin (Stock, Praetorius, *B.* **47**, 131; vgl. auch St., Blumenthal, *B.* **44**, 1832). — Gelblichrote Krystalle, die bei —54° zu einer leuchtend roten, schwach stechend und knoblauchartig riechenden Flüssigkeit schmelzen. D^{-50}: 2,9. Mischbar mit CS_2 und Benzol. — Zersetzt sich bei Zimmertemperatur, bei der Einw. von Licht und in Lösung unter Bildung von CS_2 und anderen Produkten.

2. Oxyessigsäure, Glykolsäure $C_2H_4O_3 = HO \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ *(S. 228)*. *B.* Salze der Glykolsaure entstehen aus 1.1.2.2-Tetrachlor-äthan oder Trichloräthylen beim Erhitzen mit wäßr. Lösungen oder Suspensionen von Alkali- oder Erdalkalihydroxyden auf ca. 175°, besonders in Gegenwart von Kupfersalzen (Konsort. f. elektrochem. Ind., D.R.P. 257878; *C.* **1913** I, 1373; *Frdl.* **11**, 87). Zur Kinetik der Bildung aus Chloressigsäure bezw. Bromessigsäure und ihren Salzen bei der Einw. von Wasser, wäßr. Alkohol und verschiedenen Basen vgl. *Hptw. Bd. II, S. 195, 213; Ergw. Bd. II, S. 87, 95.* Aus der aus CO und Kalium in flüssigem Ammoniak entstehenden explosiven Verbindung $(KCO)_x$ bei der Einw. von Wasser (Joannis, *C. r.* **116**, 1518; **158**, 875). Glykolsäure entsteht als Zwischenprodukt bei der Einw. von H_2O_2 auf Glycerin in der Hitze (Effront, *Bl.* [4] **11**, 746). Bei der Oxydation von *a.a*-Diphenylglycerin mit $KMnO_4$ in wäßr. Aceton (Paal, *B.* **49**, 1571). Aus Arabinose oder Xylose bei der Einw. von Luftsauerstoff oder von CuO in alkal. Lösung (Nef, Hedenburg, Glattfeld, *Am. Soc.* **39**, 1639). Aus Galaktose bei der Einw. von Luftsauerstoff (Nef, *A.* **403**, 246) oder von H_2O_2 (Spoehr, *Am.* **43**, 246; N., *A.* **403**, 294) in alkal. Lösung. In sehr geringer Menge durch Reduktion von 4%iger Oxalsäure-Lösung mit 4%iger Ameisensäure bei 40° in Gegenwart von Platin oder schwefelhaltigem Rhodium (Baur, *B.* **46**, 853). Aus Betain beim Erhitzen im Rohr auf 270—280° (Staněk, *C.* **1903** II, 24) oder bei der Vergärung von alkoh. Betainlösungen durch Willia anomala Hansen (Ehrlich, Lange, *B.* **46**, 2747). — *Darst.* Man erhitzt eine wäßr. Chloressigsäurelösung mit $BaCO_3$ bis zum Aufhören der CO_2-Entwicklung, filtriert vom überschüssigen $BaCO_3$ ab, fällt das Barium mit Schwefelsäure und dampft das Filtrat ein (Witzemann, *Am. Soc.* **39**, 110). Aus Oxalsäure durch elektrolytische Reduktion in schwefelsaurer Lösung unter ständigem Zusatz von Oxalsäure und Anwendung von Elektroden mit großer Oberfläche (Deutsche Gold- und Silber-Scheideanstalt, D.R.P. 239312, 243746; *C.* **1911** II, 1394; **1912** I, 761; *Frdl.* **10**, 82, 83).

Physikalische Eigenschaften. Bei geringer Unterkühlung der Schmelze der Glykolsäure entsteht gewöhnlich eine sehr instabile Form vom Schmelzpunkt 63°, bei tieferer Unterkühlung entsteht daneben auch die stabile Form vom Schmelzpunkt 78°; das spontane Umwandlungsvermögen der instabilen in die stabile Form ist groß (Müller, *Ph. Ch.* **86**, 219; vgl. auch Schaum, Schaeling, Klausing, *A.* **411**, 193). Krystallisationsgeschwindigkeit, Krystallisationswärme und Volumenänderung bei der Krystallisation der stabilen und instabilen Modifikation: M. F: 78° (Witzemann, *Am. Soc.* **39**, 111), 80° (Polstorff, Meyer, *B.* **45**, 1909). Elektrische Leitfähigkeit wäßr. Lösungen bei 25°: Böeseken, Kalshoven, *R.* **37**, 131; in Gegenwart von Borsäure: B., K. Elektrolytische Dissoziationskonstante bei 25°: $1{,}54 \times 10^{-4}$ (B., K.). — Verteilung zwischen Wasser und Äther bei 15° und 20°: Pinnow, *C.* **1919** IV, 441. Elektrische Leitfähigkeit von Gemischen mit NH_3 bei 25°: Calcagni, Bernardini, *R. A. L.* [5] **20** II, 263; *G.* **43** I, 4; mit $Be(OH)_2$ bei 25°: C., *R. A. L.* [5] **21** II, 348, 449; *G.* **43** I, 17. Zerstäubungselektrizität von wäßrigen, KCl-haltigen und alkoh. Lösungen: Christiansen, *Ann. Phys.* [4] **40**, 135.

Chemisches Verhalten. Bei ultravioletter Belichtung bei Anwesenheit farbiger Metallsalze entstehen Formaldehyd und Ameisensäure (Baur, *B.* **46**, 858). Bei der Einw. von ultraviolettem Licht auf eine wäßr. Lösung von Calciumglykolat oder ein Gemisch von Calciumglykolat und Calciummalat, ferner bei der Einw. von Kalkwasser auf Calciumglykolat scheint Calciumcitrat zu entstehen (B.). Bei 8-tägiger Einw. von Sonnenlicht auf eine wäßr. Glykolsäure-Lösung in Gegenwart von Ferrisalz entstehen Formaldehyd und Glyoxylsäure (Benrath, *J. pr.* [2] **96**, 200). Bei der Elektrolyse der Glykolsäure entstehen CO_2, CO, Formaldehyd, Ameisensäure, Oxalsäure und Glyoxylsäure (Baur, *Z. El. Ch.* **25**, 103). Eine wäßr. Lösung von Glykolsäure gibt bei längerer Einw. von Sauerstoff im Sonnenlicht CO_2, Formaldehyd (Ciamician, Silber, *B.* **47**, 640; *R. A. L.* [5] **23** I, 113) und Ameisensäure (Spoehr, *Bio. Z.* **57**, 107). Oxydation mit H_2O_2 in alkal. Lösung liefert Glyoxylsäure, Ameisensäure und CO_2 (Heimrod, Levene, *Bio. Z.* **29**, 46; Spoehr, *Am.* **43**, 248); bei der Oxydation mit H_2O_2 in wäßr. Lösung in Gegenwart von Ferrisulfat entstehen neben wenig Ameisensäure 85% der theoretischen Menge CO_2 (Sp., *Am.* **43**, 253). Glykolsäure gibt in heißem Barytwasser mit Kupferhydroxyd in einer Sauerstoffatmosphäre Oxalsäure und Spuren von Ameisensäure (Traube, *B.* **44**, 3144). Gibt beim Erhitzen in wäßr. Lösung mit Silberoxyd Kohlensäure und wenig Oxalsäure (Behrend, Dreyer, *A.* **416**, 220). Oxydation durch Quecksilberchlorid bei Gegenwart anderer Oxydationsmittel: Dhar, *Soc.* **111**, 697. Bei der Oxydation mit $KMnO_4$ in alkal. Lösung entstehen Oxalsäure und CO_2 (Evans, Adkins, *Am. Soc.* **41**, 1407). Glykolsäure reduziert $Mn_2O_3 \cdot H_2O$ unter Braunfärbung (Böeseken, Verkade, *C.* **1917** I, 850). Beim Aufbewahren der wäßr. Lösung von Glykolsäure mit p-Nitro-phenylhydrazin bei 39° entsteht das p-Nitro-phenylosazon des Glyoxals und das p-Nitro-phenylhydrazon der Glyoxylsäure (Dakin, Dudley, *J. biol. Chem.* **15**, 136). Einw. von H_2SO_4 bei 200°: Milbauer, Němec, *J. pr.* [2] **99**, 95. — Beim Abbau von Glykolsäure durch menschliche Organzellen entstehen Glyoxylsäure, Formaldehyd und Ameisensäure (Sieburg, Vietinghoff, *H.* **108**, 219). Saures Calciumglykolat scheint unter der Einw. eines Pilzmycels in saures

äpfelsaures Calcium überzugehen (BAUR, B. 46, 861). Zersetzung von Glykolsäure durch verschiedene Pilze: HERZOG, RIPKE, H. 73, 284.

Trennung der Glykolsäure von Milchsäure, Äpfelsäure und Citronensäure: PINNOW, C. 1919 IV, 441.

Glykolsaure Salze.

$NH_4C_2H_3O_3 + C_2H_4O_3$. F: 102°; Kp_{10}: ca. 160°; im Vakuum unzersetzt destillierbar; hygroskopisch (ESCALES, KOEPKE, J. pr. [2] 87, 267; D.R.P. 247240; C. 1912 II, 161; Frdl. 10, 83). — $NH_4C_2H_3O_3$. Sehr leicht löslich in Wasser und Essigsäure, schwer löslich in Alkohol und Äther, unlöslich in Essigester, Benzol, Chloroform und Aceton; etwas hygroskopisch; zersetzt sich langsam an trockner Luft, schnell an feuchter Luft und in der Wärme (MC MASTER, MAGILL, Am. Soc. 38, 1790). — $Cu(C_2H_3O_3)_2$. 1 l der gesättigten wäßr. Lösung enthält bei 10° 1 g, bei 90° 4,6 g Kupfer (PICKERING, Soc. 99, 1348). Magnetische Suszeptibilität[1]): LIPSCHITZ, ROSENBOHM, Z. El. Ch. 21, 500. Zusammensetzung der Niederschläge, die bei der Einw. von KOH auf Kupferglykolat entstehen: P., Soc. 99, 1347. — Über Berylliumglykolate, auf deren Existenz aus der elektrischen Leitfähigkeit geschlossen wird, vgl. CALCAGNI, R. A. L. [5] 21 II, 449; G. 43 I, 25. — $HO\cdot Al(C_2H_3O_3)_2$. Krystallinisch. Zersetzt sich beim Erhitzen; in Wasser leicht löslich (Chem. Werke Byk, D.R.P. 245490; C. 1912 I, 1407; Frdl. 10, 84).

Elektrische Leitfähigkeit der Glykolate seltener Erden bei 25°: JANTSCH, GRÜNKRAUT, Z. anorg. Ch. 79, 307. — $Y(C_2H_3O_3)_3 + 2H_2O$. Unlöslicher Niederschlag (PRATT, JAMES, Am. Soc. 33, 1331). Nadeln. 2,4 g lösen sich in 1 l Wasser von 20° (J., G.). — $La(C_2H_3O_3)_3$. Krystallkörner (aus Wasser). 3,3 g lösen sich in 1 l Wasser von 20° (J., G.). — $Pr(C_2H_3O_3)_3$. Grüne Krystallkrusten. 3,6 g lösen sich in 1 l Wasser von 20° (J., G.). — $Nd(C_2H_3O_3)_3$. Hellrotviolette Körner. 4,6 g lösen sich in 1 l Wasser von 20° (J., G.). — $Sm(C_2H_3O_3)_3$. Niederschlag. Fast unlöslich in Wasser (JAMES, HOBEN, ROBINSON, Am. Soc. 34, 278). Gelbe Krystallkörner. 6,4 g lösen sich in 1 l Wasser von 20° (J., G.). — $Gd(C_2H_3O_3)_3 + 2H_2O$. Nadeln (aus Wasser). 14,1 g lösen sich in 1 l Wasser von 20° (J., G.).

Titansalze: Chem. Werke Byk, D.R.P. 256858; C. 1913 I, 1076; Frdl. 11, 88. — Antimonsalze: Chem. Werke Byk, D.R.P. 263455; C. 1913 II, 1003; Frdl. 11, 89; MORITZ, SCHNEIDER, Ph. Ch. 41, 135. — $Cr(C_2H_3O_3)_3 + H_2O$. Rote Krystalle (aus luftfreiem Wasser unter Ligroin); leicht löslich in Wasser mit blauer Farbe (TRAUBE, GOODSON, B. 49, 1690). — $Cr_4(OH)_5(C_2H_3O_3)_7$. Dunkelgrün (CALCAGNI, R. A. L. [5] 19 II, 336). Löslich in Wasser mit grünvioletter Farbe, unlöslich in Alkohol und Äther. Elektrische Leitfähigkeit: C. — Über Komplexsalze mit MoO_3 vgl. WINTGEN, Z. anorg. Ch. 74, 284; RIMBACH, W., Ph. Ch. 74, 247. — Uranoglykolat. Absorptionsspektrum: MAZZUCCHELLI, PERRET, R. A. L. [5] 22 II, 450. — $UO_2(C_2H_3O_3)_2$. Gelbe Krystalle; beständig bei 100° (COURTOIS, C. r. 158, 1688). 100 cm³ wäßr. Lösung enthalten bei 19° 15,60 g. Die gesättigte wäßr. Lösung scheidet im Dunkeln das Salz $UO_2(C_2H_3O_3)_2 + UO_3 + H_2O$ ab; im Sonnenlicht fällt zuerst das gleiche Salz, darauf unter starker CO_2-Entwicklung ein grünes Uranosalz aus.

$FeC_4H_5O_6 = [Fe(C_2H_2O_3)_2]H$(?). Mikrokrystallinisches grünes Pulver (PAIRA, B. 47, 1775). Löslich in kaltem Ammoniak. Wird durch Wasser zersetzt. — $FeNaC_4H_4O_6 + 1{,}5H_2O$. Verliert bei 135—140° 1 Mol Wasser; zersetzt sich bei höherer Temperatur (P.). — $FeKC_4H_4O_6 + H_2O$. Apfelgrüner Niederschlag (P.). Langsam löslich in Wasser. Verliert bei 135—140° $^1/_2$ Mol Wasser; zersetzt sich bei 170—180° sowie beim Erwärmen der wäßr. Lösung. NH_3 fällt in der Wärme sofort $Fe(OH)_3$ aus. — $Fe_4(OH)_5(C_2H_3O_3)_7$. Orangegelbe hygroskopische Masse. Wird durch Wasser hydrolytisch gespalten (CALCAGNI, R. A. L. [5] 22 II, 160). — $Fe_4(OH)_5(NO_3)(C_2H_3O_3)_6$. Tiefgelb, sehr hygroskopisch (C., R. A. L. [5] 22 II, 161).

Phenylurethan (Carbanilsäureester) $C_9H_9O_4N$ (vgl. Syst. No. 1625). F: 141° (Zers.) (LAMBLING, Bl. [3] 27, 444), 141—142° (HOLMBERG, J. pr. [2] 84, 665), 143° (korr., Zers.) (E. FISCHER, H. O. L. FISCHER, B. 47, 775).

Derivate der Glykolsäure, die durch Veränderung der Hydroxylfunktion entstanden sind.

Methoxyessigsäure, Methylätherglykolsäure $C_3H_6O_3 = CH_3\cdot O\cdot CH_2\cdot CO_2H$ *(S. 232)*. B. Durch Oxydation des Dimethyläthers des Butin-(2)-diols-(1.4) mit $KMnO_4$ (DUPONT, C. r. 150, 1525; A. ch. [8] 30, 533). — Dicke ölige Flüssigkeit; Kp_{760}: 197° (POLSTORFF, MEYER, B. 45, 1912); Kp_{13}: 96,5° (KARVONEN, Ann. Acad. Sci. Fenn. [A] 10, No. 7, S. 5; C. 1919 III, 987). D_4^{20}: 1,1768; n_α^{20}: 1,41466; n_D^{20}: 1,41677; n_β^{20}: 1,42177; n_γ^{20}: 1,42582 (K.). Elektrolytische Dissoziationskonstante k bei 25°: $2{,}94\times10^{-4}$ (PALOMAA, C. 1912 II, 596).

Äthoxyessigsäure, Äthylätherglykolsäure $C_4H_8O_3 = C_2H_5\cdot O\cdot CH_2\cdot CO_2H$ *(S. 233)*. Kp_9: 102°; D_4^{20}: 1,1021; n_α^{20}: 1,41725; n_D^{20}: 1,41937; n_β^{20}: 1,42445; n_γ^{20}: 1,42831 (KARVONEN,

[1]) Nach Priv.-Mitt. von LIPSCHITZ beruht die Formel $Cu(C_2H_3O_3)_2 + H_2O$ im Original wahrscheinlich auf einem Druckfehler.

Ann. Acad. Sci. Fenn. [A] 10, No. 7, S. 5; *C.* 1919 III, 987). Elektrolytische Dissoziationskonstante k bei 25°: $2{,}50\times10^{-4}$ (PALOMAA, *C.* 1912 II, 596). — $Sm(C_4H_7O_3)_3+9H_2O$. Gelbe Krystalle (JAMES, HOBEN, ROBINSON, *Am. Soc.* 34, 279).

Propyloxyessigsäure, Propylätherglykolsäure $C_5H_{10}O_3 = CH_3\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot O\cdot CH_2\cdot CO_2H$ *(S. 233)*. Kp_{26}: 123°; D_4^{20}: 1,0518; n_α^{20}: 1,42040; n_D^{20}: 1,42249; n_β^{20}: 1,42759; n_γ^{20}: 1,43167 (KARVONEN, *Ann. Acad. Sci. Fenn.* [A] 10, No. 7, S. 6; *C.* 1919 III, 987). Elektrolytische Dissoziationskonstante k bei 25°: $2{,}21\times10^{-4}$ (PALOMAA, *C.* 1912 II, 596).

Isopropyloxyessigsäure, Isopropylätherglykolsäure $C_5H_{10}O_3 = (CH_3)_2CH\cdot O\cdot CH_2\cdot CO_2H$. Elektrolytische Dissoziationskonstante k bei 25°: $2{,}03\times10^{-4}$ (an einem unreinen Präparat bestimmt) (PALOMAA, *C.* 1912 II, 596).

Butyloxyessigsäure, Butylätherglykolsäure $C_6H_{12}O_3 = CH_3\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot O\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Aus Chloressigsäure und Natriumbutylat (PALOMAA, *C.* 1912 II, 596). — Kp_{9-10}: 113—114°; D_4^{15}: 1,0256; D_4^{20}: 1,0213 (P.). n_α^{20}: 1,42419; n_D^{20}: 1,42634; n_β^{20}: 1,43148; n_γ^{20}: 1,43565 (KARVONEN, *Ann. Acad. Sci. Fenn.* [A] 10, No. 7, S. 6; *C.* 1919 III, 987). Elektrolytische Dissoziationskonstante k bei 25°: $2{,}19\times10^{-4}$ (P.). Leicht löslich in Wasser (P.). — $Cu(C_6H_{11}O_3)_2+2H_2O$. Blaugrüne Nadeln (P.). — $AgC_6H_{11}O_3$. *F*: 168° (Zers.) (P.).

Isobutyloxyessigsäure, Isobutylätherglykolsäure $C_6H_{12}O_3 = (CH_3)_2CH\cdot CH_2\cdot O\cdot CH_2\cdot CO_2H$ *(S. 233)*. *B.* Aus Chloressigsäureisobutylester und Natriumisobutylat in Isobutylalkohol bei nachfolgendem Verseifen des entstandenen Esters mit konz. Kalilauge (BLAISE, PICARD, *A. ch.* [8] 26, 258). — Dicke Flüssigkeit. Kp_{16}: 118—119°; Kp_8: 105—106° (B., PI.); Kp_9: 114° (PALOMAA, *C.* 1912 II, 596). D_4^{15}: 1,0117; D_4^{20}: 1,0074 (PA.). D_4^{20}: 1,0100; n_α^{20}: 1,41790; n_D^{20}: 1,42004; n_β^{20}: 1,42518; n_γ^{20}: 1,42922 (KARVONEN, *Ann. Acad. Sci. Fenn.* [A] 10, No. 7, S. 6; *C.* 1919 III, 987). Elektrolytische Dissoziationskonstante k bei 25°: $2{,}14\times10^{-4}$ (PA.). Löslich in Wasser (B., PI.; PA.). — Gibt mit $SOCl_2$ Isobutyloxyacetylchlorid, Isobutyloxyessigsäure-isobutylester und Chlormethyl-isobutyl-äther (B., PI.). — $NaC_6H_{11}O_3$. Krystalle (B., PI.). — $Cu(C_6H_{11}O_3)_2+2H_2O$. Hellblaugrüne Nadeln (aus Wasser) (PA.; B., PI.). — $AgC_6H_{11}O_3$ (PA.). — $Ca(C_6H_{11}O_3)_2+3H_2O$. Nadeln (aus wäßr. Alkohol) (B., PI.).

Acetoxyessigsäure, Acetylglykolsäure $C_4H_6O_4 = CH_3\cdot CO\cdot O\cdot CH_2\cdot CO_2H$ *(S. 233)*. Elektrolytische Dissoziationskonstante k bei 25°: $1{,}22\times10^{-3}$ (HOLMBERG, *Ph. Ch.* 84, 455). — Kinetik der Verseifung in wäßriger, saurer und alkalischer Lösung: SENTER, WARD, *Soc.* 101, 2538; H.; PINNOW, *Z. El. Ch.* 24, 276.

Carbomethoxyglykolsäure $C_4H_6O_5 = CH_3\cdot O\cdot CO\cdot O\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Aus Glykolsäure, Chlorameisensäuremethylester und Dimethylanilin in Chloroform unter Kühlung (E. FISCHER, H. O. L. FISCHER, *B.* 47, 771). — Mikroskopische Platten (aus Äther oder Benzol durch Petroläther). F: 33—34°. $Kp_{0,6}$: ca. 112°. Sehr leicht löslich in Wasser, Alkohol, Äther und Benzol; etwas löslich in heißem Ligroin. Zersetzt sich beim Erhitzen über 200°. — $NH_4C_4H_5O_5$. Blättchen (aus absol. Alkohol). Leicht löslich in Wasser, schwer in kaltem Alkohol.

Carbaminylglykolsäure $C_3H_5O_4N = H_2N\cdot CO\cdot O\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Durch Oxydation des Kaliumsalzes der Thiocarbaminylglykolsäure mit Brom oder (weniger gut) mit $KMnO_4$ in wäßr. Lösung; in geringer Menge auch beim Erwärmen von Thiocarbaminylglykolsäure mit Acetanhydrid (AHLQVIST, *J. pr.* [2] 99, 57, 64, 67). — Prismen (aus Wasser). F: ca. 158° (Zers.). Ziemlich leicht löslich in Alkohol und Essigester, schwer in Äther, Benzol, Chloroform. — Beim Erhitzen der wäßr. Lösung entstehen Glykolsäure, CO_2 und NH_3 (A., *J. pr.* [2] 99, 70). — $KC_3H_4O_4N$. Krystallinisches Pulver. Leicht löslich in Wasser. — $AgC_3H_4O_4N$. Mikroskopische Stäbchen. — $Ba(C_3H_4O_4N)_2$. Krystallpulver. — $Ba(C_3H_4O_4N)_2+H_2O$. Prismen. Ziemlich leicht löslich in Wasser.

Thiocarbaminylglykolsäure $C_3H_5O_3NS = H_2N\cdot CS\cdot O\cdot CH_2\cdot CO_2H$ *(S. 234)*. *B.* Aus Thiocarbonyl-glykolsäure-thioglykolsäureamid $H_2N\cdot CO\cdot CH_2\cdot S\cdot CS\cdot O\cdot CH_2\cdot CO_2H$ (S. 99) und 25%igem wäßr. Ammoniak (AHLQVIST, *J. pr.* [2] 99, 51). — Schuppen (aus Essigester + CCl_4). Schmilzt bei raschem Erhitzen bei 134—135°. — Gibt bei längerem Erhitzen 4-Oxo-2-thio-oxazolidin (Syst. No. 4298), beim Erwärmen mit Acetanhydrid daneben wenig Carbaminylglykolsäure. In größerer Menge entsteht letztere bei Oxydation der Thiocarbaminylglykolsäure mit Brom oder $KMnO_4$ in neutraler wäßr. Lösung. — $NH_4C_3H_4O_3NS$. Nadeln (aus Alkohol). F: ca. 160° (Zers.).

Dimethyläther-dicarbonsäure, Diglykolsäure $C_4H_6O_5 = HO_2C\cdot CH_2\cdot O\cdot CH_2\cdot CO_2H$ *(S. 234)*. Elektrische Leitfähigkeit wäßr. Lösungen bei 25°: BÖESEKEN, KALSHOVEN, *R.* 37, 132; in Gegenwart von Borsäure: B., K. Elektrolytische Dissoziationskonstante für die erste Stufe k_1 bei 25°: $1{,}05\times10^{-3}$ (B., K.). — Physiologische Wirkung: CHISTONI, *C.* 1910 II, 989.

Glykolsäurethiosulfat, Thioglykolsäuresulfat $C_2H_4O_5S_2 = HO_3S\cdot S\cdot CH_2\cdot CO_2H$ s. S. 97.

Derivate der Glykolsäure, die durch Veränderung der Carboxylfunktion (bezw. durch Veränderung der Carboxylfunktion und der Hydroxylfunktion) entstanden sind.

Oxyessigsäuremethylester, Glykolsäuremethylester $C_3H_6O_3 = HO \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot CH_3$ (*S. 236*). Phenylurethan (Carbanilsäureester) $C_{10}H_{11}O_4N$ (vgl. Syst. No. 1625). F: 73,5—74° (E. FISCHER, H. O. L. FISCHER, *B.* 47, 775).

Methoxyessigsäuremethylester, Methylätherglykolsäuremethylester $C_4H_8O_3 = CH_3 \cdot O \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot CH_3$ (*S. 236*). Kp_{758}: 129,6—130,2° (KARVONEN, *Ann. Acad. Sci. Fenn.* [A] 10, No. 6, S. 11; *C.* 1919 III, 811). D_4^{15}: 1,0578 (PALOMAA, *C.* 1913 II, 1959); D_4^{20}: 1,0511; n_α^{20}: 1,39448; n_D^{20}: 1,39636; n_β^{20}: 1,40101; n_γ^{20}: 1,40477 (K.). — Geschwindigkeit der Verseifung in saurer und alkalischer Lösung: PALOMAA, *C.* 1913 II, 1957; 1918 I, 1143.

Äthoxyessigsäuremethylester, Äthylätherglykolsäuremethylester $C_5H_{10}O_3 = C_2H_5 \cdot O \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot CH_3$ (*S. 236*). Kp: 144,5—145°; D_4^{15}: 1,0112 (PALOMAA, *C.* 1913 II, 1959). — Geschwindigkeit der Verseifung in saurer und alkalischer Lösung: P., *C.* 1913 II, 1957; 1918 I, 1143.

Propyloxyessigsäuremethylester, Propylätherglykolsäuremethylester $C_6H_{12}O_3 = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot O \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot CH_3$ (*S. 236*). Kp: 161,5—162°; D_4^{15}: 0,9867 (PALOMAA, *C.* 1913 II, 1959). — Geschwindigkeit der Verseifung in saurer und alkalischer Lösung: P., *C.* 1913 II, 1957; 1918 I, 1143.

Butyloxyessigsäuremethylester, Butylätherglykolsäuremethylester $C_7H_{14}O_3 = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot O \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot CH_3$. Kp_{765}: 180—180,5°; D_4^{15}: 0,9675 (PALOMAA, *C.* 1913 II, 1959). — Geschwindigkeit der Verseifung in saurer und alkalischer Lösung: P., *C.* 1913 II, 1957; 1918 I, 1143.

Isobutyloxyessigsäuremethylester, Isobutylätherglykolsäuremethylester $C_7H_{14}O_3 = (CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot O \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot CH_3$. Kp_{767}: 171,5—172,5°; D_4^{15}: 0,9605 (PALOMAA, *C.* 1913 II, 1959). — Geschwindigkeit der Verseifung in saurer Lösung: P., *C.* 1913 II, 1957.

Oxyessigsäureäthylester, Glykolsäureäthylester $C_4H_8O_3 = HO \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ (*S. 236*). *B.* Beim Zusatz von Diazoessigester zu verdünnter wäßriger Fluorwasserstoffsäure (CURTIUS, *J. pr.* [2] 38, 432). — *Darst.* Aus Glykolsäure durch Kochen mit der dreifachen Menge 10%iger alkoh. Schwefelsäure (E. FISCHER, HELFERICH, *A.* 383, 81 Anm.). — Kp: 158°; D_4^{15}: 1,0869 (PALOMAA, *C.* 1913 II, 1959). — Geschwindigkeit der Verseifung in saurer und alkalischer Lösung: DRUSHEL, DEAN, *C.* 1912 II, 1725; DEAN, *C.* 1913 II, 347; P., *C.* 1913 II, 1957; 1918 I, 1143. Glykolsäureäthylester bildet mit Guanidin in alkoh. Lösung 4-Oxo-2-imino-oxazolidin (TRAUBE, ASCHER, *B.* 46, 2078).

Methoxyessigsäureäthylester, Methylätherglykolsäureäthylester $C_5H_{10}O_3 = CH_3 \cdot O \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ (*S. 236*). Geschwindigkeit der Verseifung in saurer und alkalischer Lösung: DRUSHEL, DEAN, *C.* 1912 II, 1725; DEAN, *C.* 1913 II, 347; PALOMAA, *C.* 1918 I, 1143.

Äthoxyessigsäureäthylester, Äthylätherglykolsäureäthylester $C_6H_{12}O_3 = C_2H_5 \cdot O \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ (*S. 236*). *B.* Aus Diazoessigester, absol. Alkohol und einigen Tropfen H_2SO_4 (CURTIUS, *J. pr.* [2] 95, 168). — Kp_{758}: 157,6—157,8° (KARVONEN, *Ann. Acad. Sci. Fenn.* [A] 10, No. 6, S. 12; *C.* 1919 III, 811); Kp_{753}: 158° (PALOMAA, *C.* 1913 II, 1959); Kp_{12}: 52° (C.). D_4^{15}: 0,9754 (P.); D_4^{20}: 0,9701 (K.). n_α^{20}: 1,40091; n_D^{20}: 1,40292; n_β^{20}: 1,40771; n_γ^{20}: 1,41146 (K.). — Geschwindigkeit der Verseifung in saurer und alkalischer Lösung: DRUSHEL, DEAN, *C.* 1912 II, 1725; DEAN, *C.* 1913 II, 347; P., *C.* 1913 II, 1957; 1918 I, 1143. Äthoxyessigsäureäthylester gibt mit Bromessigsäureäthylester in Gegenwart von amalgamiertem Zink γ-Äthoxy-acetessigester; reagiert analog mit α-Brom-propionsäureäthylester (JOHNSON, CHERNOFF, *Am. Soc.* 35, 593; 36, 1744).

Propyloxyessigsäureäthylester, Propylätherglykolsäureäthylester $C_7H_{14}O_3 = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot O \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ (*S. 237*). *B.* Beim Erwärmen von Diazoessigester, Propylalkohol und einigen Tropfen H_2SO_4 (CURTIUS, *J. pr.* [2] 95, 169). — Kp_{764}: 174—174,5°. D_4^{15}: 0,9551 (PALOMAA, *C.* 1913 II, 1959). — Geschwindigkeit der Verseifung in saurer und alkalischer Lösung: DRUSHEL, DEAN, *C.* 1912 II, 1725; DEAN, *C.* 1913 II, 347; P., *C.* 1913 II, 1957; 1918 I, 1143.

Isobutyloxyessigsäureäthylester, Isobutylätherglykolsäureäthylester $C_8H_{16}O_3 = (CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot O \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Aus Isobutyloxyessigsäure, Alkohol und H_2SO_4 (BLAISE, PICARD, *A. ch.* [8] 26, 259). Sehr bewegliche, angenehm fruchtartig riechende Flüssigkeit. Kp_{10}: 69°.

Isoamyloxyessigsäureäthylester, Isoamylätherglykolsäureäthylester $C_9H_{18}O_3 = C_5H_{11} \cdot O \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ (*S. 237*). *B.* Aus Diazoessigester, Isoamylalkohol und einigen Tropfen H_2SO_4 (CURTIUS, *J. pr.* [2] 95, 170). — $Kp_{..}$: 122—123°; Kp_{18}: 130°; Kp: 240—245° (geringe Zersetzung). Unlöslich in Wasser.

Aminoformylglykolsäureäthylester, Carbaminylglykolsäureäthylester $C_5H_9O_4N$ = $H_2N\cdot CO\cdot O\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ *(S. 238)*. *B.* Beim Einleiten von Chlorwasserstoff in ein Gemisch von Carbaminylglykolsäure und absol. Äthylalkohol (AHLQVIST, *J. pr.* [2] **99**, 69). — F: 64—65°.

Diglykolsäurediäthylester $C_8H_{14}O_5$ = $C_2H_5\cdot O_2C\cdot CH_2\cdot O\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ *(S. 238)*. Gibt mit Oxalsäurediäthylester in Gegenwart von Natriummethylat 3.4-Dioxy-furan-dicarbonsäure-(2.5)-diäthylester (JOHNSON, JOHNS, *Am.* **36**, 290; vgl. HINSBERG, *B.* **45**, 2416).

Methoxyessigsäurepropylester, Methylätherglykolsäurepropylester $C_6H_{12}O_3$ = $CH_3\cdot O\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_3$ *(S. 239)*. Geschwindigkeit der Verseifung in saurer und alkal. Lösung: PALOMAA, *C.* 1913 II, 1957; 1918 I, 1143.

Propyloxyessigsäurepropylester, Propylätherglykolsäurepropylester $C_8H_{16}O_3$ = $CH_3\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot O\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_3$ *(S. 239)*. Kp_{14}: 81—82°; D_4^{20}: 0,9410; n_α^{20}: 1,41055; n_D^{20}: 1,41259; n_β^{20}: 1,41752; n_γ^{20}: 1,42157 (KARVONEN, *Ann. Acad. Sci. Fenn.* [A] **10**, No. 6, S. 12; *C.* 1919 III, 811). — Geschwindigkeit der alkal. Verseifung: PALOMAA, *C.* 1918 I, 1143.

Äthoxyessigsäurebutylester, Äthylätherglykolsäurebutylester $C_8H_{16}O_3$ = $C_2H_5\cdot O\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_3$. *B.* Aus Äthoxyacetylchlorid und Butylzinkjodid in Benzol (BLAISE, PICARD, *A. ch.* [8] **25**, 259). — Kp_{15-16}: 101—102°.

Isobutyloxyessigsäureisobutylester, Isobutylätherglykolsäureisobutylester $C_{10}H_{20}O_3$ = $(CH_3)_2CH\cdot CH_2\cdot O\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Als Nebenprodukt bei der Einw. von $SOCl_2$ auf Isobutyloxyessigsäure (BLAISE, PICARD, *A. ch.* [8] **26**, 262). — Kp_{10}: 89—90°.

Glykolsäureanhydrid $C_4H_6O_5$ = $HO\cdot CH_2\cdot CO\cdot O\cdot CO\cdot CH_2\cdot OH$(?) *(S. 239)*. *B.* Scheint bei der Zersetzung von Schwefligsäure-glykolsäure-anhydrid (s. u.) zu entstehen (DENHAM, WOODHOUSE, *Soc.* **103**, 1869).

Methoxyessigsäureanhydrid, Methylätherglykolsäureanhydrid $C_6H_{10}O_5$ = $CH_3\cdot O\cdot CH_2\cdot CO\cdot O\cdot CO\cdot CH_2\cdot O\cdot CH_3$. *B.* Aus dem Natriumsalz der Methoxyessigsäure und Phosphoroxychlorid (WILLSTÄTTER, ZECHMEISTER, *C.* 1914 II, 1360). — Kp_{20}: 124—128°.

Schwefligsäure-glykolsäure-anhydrid $C_4H_6O_7S$ = $(HO\cdot CH_2\cdot CO_2)_2SO$. *B.* Aus 1 Mol Silberglykolat und $^1/_2$ Mol Thionylchlorid in Äther (DENHAM, WOODHOUSE, *Soc.* **103**, 1869). — Weiße Krystalle (aus Äther + Petroläther). Zersetzt sich beim Aufbewahren unter Bildung von Glykolsäureanhydrid (?).

Oxyessigsäurechlorid, Glykolsäurechlorid $C_2H_3O_2Cl$ = $HO\cdot CH_2\cdot COCl$ *(S. 240)*. *B.* Aus Natriumglykolat und Thionylchlorid unter Kühlung (KOPETSCHNI, KARCZAG, D. R. P. 262883; *C.* 1913 II, 728; *Frdl.* **11**, 211). — Säuerlich durchdringend riechendes Öl.

Äthoxyacetylchlorid, Äthylätherglykolsäurechlorid $C_4H_7O_2Cl$ = $C_2H_5\cdot O\cdot CH_2\cdot COCl$ *(S. 240)*. Gibt mit Äthylzinkjodid Äthoxymethyl-äthyl-keton und Äthylpropyläther (BLAISE, PICARD, *C. r.* **152**, 268; *A. ch.* [8] **25**, 255). Reagiert analog mit Butyl- und Isoamylzinkjodid. Liefert mit n-Heptyl-zinkjodid Äthyl- n-octyl-äther, mit p-Tolyl-zinkbromid Äthoxymethyl-p-tolyl-keton.

Isobutyloxyacetylchlorid, Isobutylätherglykolsäurechlorid $C_6H_{11}O_2Cl$ = $(CH_3)_2CH\cdot CH_2\cdot O\cdot CH_2\cdot COCl$. *B.* Aus Isobutyloxyessigsäure und $SOCl_2$ bei 40—55°, neben [Chlormethyl]-isobutyl-äther und Isobutyloxyessigsäureisobutylester (BLAISE, PICARD, *C. r.* **152**, 269; *A. ch.* [8] **26**, 262). — Bewegliche Flüssigkeit von erstickendem Geruch. Kp_{10}: 48°. — Bildet mit $C_2H_5\cdot ZnI$ Propylisobutyläther und [Isobutyloxy-methyl]-äthyl-keton.

Carbomethoxyglykolsäurechlorid $C_4H_5O_4Cl$ = $CH_3\cdot O_2C\cdot O\cdot CH_2\cdot COCl$. *B.* Durch Kochen von Carbomethoxyglykolsäure mit Thionylchlorid (E. FISCHER, H. O. L. FISCHER, *B.* **47**, 772). — Leicht bewegliche, wasserhelle Flüssigkeit. $Kp_{0,75}$: ca. 47°. Leicht löslich in fast allen organischen Lösungsmitteln, schwer in Petroläther und Wasser. — Wird durch Wasser langsam zersetzt.

Oxyacetamid, Glykolsäureamid $C_2H_5O_2N$ = $HO\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH_2$ *(S. 240)*. Blättchen (aus Alkohol). F: 116—117° (DARAPSKY, *B.* **43**, 1123). Ebullioskopisches Verhalten in Wasser, Alkohol und Aceton: MELDRUM, TURNER, *Soc.* **97**, 1608, 1807.

Dimolekulares Glykolsäureisoamid, dimolekulares Glykolsäureiminohydrin $C_4H_{10}O_4N_2$ = $HO\cdot CH_2\cdot C(:NH)\cdot O\cdot NH_2:C(OH)\cdot CH_2\cdot OH$ (?) *(S. 240)*. Ist als glykolsaures Glykolsäureamidin $HO\cdot CH_2\cdot C(NH_2):NH + HO\cdot CH_2\cdot CO_2H$ (S. 94) erkannt worden (RULE, *Soc.* **113**, 5). Die von ESCHWEILER (D. R. P. 97558; *C.* 1898 II, 527) für die Salze angegebenen Schmelzpunkte sind ungenau und daher zu streichen (R., *Soc.* **113**, 17).

Methoxyacetamid, Methylätherglykolsäureamid $C_3H_7O_2N$ = $CH_3\cdot O\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH_2$ *(S. 241)*. *B.* Aus Methoxyessigsäuremethylester und NH_3 in wäßr. Lösung bei Zimmertemperatur (KILPI, *Ph. Ch.* **80**, 182). — F: 96,5°. — Geschwindigkeit der Hydrolyse in salzsaurer Lösung bei 42°: K.

Äthoxyacetamid, Äthylätherglykolsäureamid $C_4H_9O_2N = C_2H_5\cdot O\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH_2$ *(S. 241)*. *B.* Aus Äthoxyacetylchlorid und NH_3 in Äther (BRADSHAW, STEPHEN, WEIZMANN, *Soc.* 107, 812). — F: 80—82° (B., St., W.), 81,5° (KILPI, *Ph. Ch.* 80, 183). — Geschwindigkeit der Hydrolyse in salzsaurer Lösung bei 42°: K.

Äthoxyacetyl-guanidin $C_5H_{11}O_2N_3 = C_2H_5\cdot O\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH\cdot C(:NH)\cdot NH_2$. *B.* Aus Äthoxyessigsäureäthylester und Guanidin in absol. Alkohol (TRAUBE, ASCHER, *B.* 46, 2084). — Krystalle (aus Alkohol). F: 162°. Leicht löslich in Wasser und heißem Alkohol, schwer in Aceton, fast unlöslich in Äther und Benzol.

Propyloxyacetamid, Propylätherglykolsäureamid $C_5H_{11}O_2N = CH_3\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot O\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH_2$ *(S. 241)*. *B.* Aus Propyloxyessigsäurepropylester und NH_3 in wäßr. Lösung bei Zimmertemperatur (KILPI, *Ph. Ch.* 80, 183). — F: 67,5°. — Geschwindigkeit der Hydrolyse in salzsaurer Lösung bei 42°: K.

Isobutyloxyacetamid, Isobutylätherglykolsäureamid $C_6H_{13}O_2N = (CH_3)_2CH\cdot CH_2\cdot O\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH_2$ *(S. 241)*. *B.* Aus Isobutyloxyacetylchlorid und NH_3 (BLAISE, PICARD, *A. ch.* [8] 26, 263). — Nadeln (aus Benzol+Petroläther). F: 78°. Leicht löslich in Alkohol und Essigester.

N-Carbäthoxy-acetylglykolsäureamid $C_7H_{11}O_5N = CH_3\cdot CO\cdot O\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus Bromacetyl-urethan und Natriumacetat durch Kochen mit Alkohol (VOSWINKEL, D. R. P. 266121; *C.* 1913 II, 1632; *Frdl.* 11, 942). — Nadeln (aus Alkohol). F: ca. 98°. Leicht löslich in Wasser und Alkohol.

N-Carbaminyl-acetylglykolsäureamid, Acetoxyacetyl-harnstoff $C_5H_8O_4N_2 = CH_3\cdot CO\cdot O\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Aus Bromacetylharnstoff durch Kochen mit Natriumacetat und Alkohol (VOSWINKEL, D. R. P. 247270; *C.* 1912 II, 161; *Frdl.* 11, 941). — Nadeln (aus Alkohol). F: 177°. Leicht löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Äther.

Isovaleryloxyacetyl-harnstoff $C_8H_{14}O_4N_2 = C_4H_9\cdot CO\cdot O\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Aus Bromacetylharnstoff durch Kochen mit isovaleriansaurem Natrium und Alkohol (VOSWINKEL, D. R. P. 247270; *C.* 1912 II, 161; *Frdl.* 11, 941). — Krystalle (aus Alkohol). F: 165°. Löslich in Wasser und Alkohol.

N-Carbomethoxy-bromisovalerylglykolsäureamid $C_9H_{14}O_5NBr = C_4H_8Br\cdot CO\cdot O\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Beim Kochen von bromisovaleriansaurem Natrium, Chloracetylcarbamidsäuremethylester und Alkohol (VOSWINKEL, D. R. P. 266121; *C.* 1913 II, 1632; *Frdl.* 11, 942). — F: 90°. Löslich in Alkohol und Äther, unlöslich in Wasser.

N-Carbäthoxy-bromisovalerylglykolsäureamid $C_{10}H_{16}O_5NBr = C_4H_8Br\cdot CO\cdot O\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus bromisovaleriansaurem Natrium, Bromacetylurethan und Alkohol beim Kochen (VOSWINKEL, D. R. P. 266121; *C.* 1913 II, 1632; *Frdl.* 11, 942). — Nadeln. F: 103°. Leicht löslich in Alkohol und Äther, schwer in Wasser.

Bromisovaleryloxyacetyl-harnstoff $C_8H_{13}O_4N_2Br = C_4H_8Br\cdot CO\cdot O\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Aus Bromacetylharnstoff, bromisovaleriansaurem Natrium und Alkohol beim Kochen (VOSWINKEL, D. R. P. 247270; *C.* 1912 II, 161; *Frdl.* 11, 941). — Perlmutterglänzende Schuppen. F: 160°. Leicht löslich in Alkohol, schwer in Wasser, unlöslich in Benzol.

Methoxy-acetiminoäthyläther $C_5H_{11}O_2N = CH_3\cdot O\cdot CH_2\cdot C(O\cdot C_2H_5):NH$. *B.* Das Hydrochlorid entsteht aus Methoxyacetonitril in Äther und alkoh. Salzsäure (RULE, *Soc.* 113, 9). — Kp: 136°; Kp_{50}: 66—67°. Mit Wasser mischbar. — Bei längerem Aufbewahren der wäßr. Lösung entsteht methoxyessigsaures Methoxyacetamidin.

Oxyacetonitril, Glykolsäurenitril $C_2H_3ON = HO\cdot CH_2\cdot CN$ *(S. 242)*. *B.* Man versetzt eine wäßr. Lösung von KCN unter Eiskühlung mit wäßr. Formaldehydlösung, läßt 5 Minuten stehen und fügt dann verd. Schwefelsäure hinzu (POLSTORFF, MEYER, *B.* 45, 1911).

Methoxyacetonitril, Methylätherglykolsäurenitril $C_3H_5ON = CH_3\cdot O\cdot CH_2\cdot CN$ *(S. 242)*. *B.* Aus Methoxyacetamid und P_2O_5 (KILPI, *Ph. Ch.* 86, 671). Aus KCN, Formaldehyd und Dimethylsulfat in wäßr. Lösung (POLSTORFF, MEYER, *B.* 45, 1911). — Kp_{756}: 119° (P., M.); Kp_{757}: 121,0—121,3°; D_4^{15}: 0,9566[1]); D_4^{25}: 0,9462 (K.). — Geschwindigkeit der Hydrolyse in saurer Lösung: K.

Äthoxyacetonitril, Äthylätherglykolsäurenitril $C_4H_7ON = C_2H_5\cdot O\cdot CH_2\cdot CN$ *(S. 242)*. Kp_{753}: 136,7—137°; D_4^{15}: 0,9209; D_4^{25}: 0,9107 (KILPI, *Ph. Ch.* 86, 672). — Geschwindigkeit der Hydrolyse in salzsaurer Lösung: K.

Verbindung $C_{12}H_{19}O_4N$. *B.* Als Nebenprodukt bei der Einw. von α-Brom-isobuttersäureester auf Äthoxyacetonitril in Gegenwart von Zink und Benzol (SOMMELET, *Bl.* [4] 9, 37). — Nadeln oder Prismen (aus Benzol + Petroläther). F: 90—91,5°. Löst sich in konz. Salzsäure, wird durch Wasser wieder gefällt; löslich in verd. Natronlauge mit citronengelber Farbe. — Zersetzt sich beim Erhitzen mit konz. Salzsäure oder mit wäßriger 20%iger Natronlauge im Rohr auf 100°.

---

[1]) Im Original sind die Werte für D_4^{15} von n-Valeronitril und Methoxyacetonitril anscheinend miteinander vertauscht.

Propyloxyacetonitril, Propylätherglykolsäurenitril $C_5H_9ON = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot O \cdot CH_2 \cdot CN$ *(S. 243)*. *B.* Aus Propyloxyacetamid und P_2O_5 (KILPI, *Ph. Ch.* **86**, 672). — Kp_{751}: 153,5°; D_4^{15}: 0,9023; D_4^{25}: 0,8927. — Geschwindigkeit der Hydrolyse in salzsaurer Lösung: K.

Oxyacetamidin, Glykolsäureamidin $C_2H_6ON_2 = HO \cdot CH_2 \cdot C(:NH) \cdot NH_2$. Das glykolsaure Salz ist die von ESCHWEILER (*B.* **30**, 1001) als „dimolekulares Glykolsäureiminohydrin" *(S. 240)* beschriebene Verbindung (RULE, *Soc.* **113**, 5). — *B.* Das glykolsaure Salz bildet sich: Bei 10—12-tägiger Einw. von Wasser auf Glykolsäureiminoäthyläther, dessen Hydrochlorid aus Glykolsäurenitril durch Behandlung mit Alkohol und HCl in äther. Lösung entsteht (RULE, *Soc.* **113**, 8). Aus Natriumglykolat und Glykolsäureamidin-hydrochlorid in Wasser (R.). — $C_2H_6ON_2 + HCl$. Nadeln (aus heißem Alkohol + Benzol). F: 150—151°. Sehr leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol, unlöslich in Benzol und Äther. Zerfließt an der Luft. — $2C_2H_6ON_2 + H_2SO_4$. Blättchen (aus wäßr. Alkohol). F: 205° (Zers.). Leicht löslich in Wasser, sehr wenig löslich in absol. Alkohol. — $C_2H_6ON_2 + H_2SO_4$. F: 65—67°. Gibt beim Umkrystallisieren aus wäßr. Alkohol zum größten Teil das Salz $2C_2H_6ON_2 + H_2SO_4$. — $C_2H_6ON_2 + HNO_3$. Blättchen (aus wäßr. Alkohol). F: 110—111°. Sehr leicht löslich in Wasser, unlöslich in absol. Alkohol, Benzol und Äther. — Glykolsaures Salz $C_2H_6ON_2 + C_2H_4O_3$. F: 166—168°.

Methoxyacetamidin $C_3H_8ON_2 = CH_3 \cdot O \cdot CH_2 \cdot C(:NH) \cdot NH_2$. *B.* Das methoxyessigsaure Salz entsteht aus Methoxy-acetiminoäthyläther bei längerem Aufbewahren mit Wasser (RULE, *Soc.* 113, 9). — $C_3H_8ON_2 + CH_3 \cdot O \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. Nadeln (aus Alkohol + Benzol). F: 162—164°. Leicht löslich in Alkohol, ziemlich in Wasser; schwer löslich in Äther und Benzol. Elektrische Leitfähigkeit in Wasser bei 25°: R.

Oxyacethydrazid, Glykolsäurehydrazid $C_2H_6O_2N_2 = HO \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot NH_2$ *(S. 243)*. $C_2H_6O_2N_2 + HCl$. Kryställchen; F: 155° (CURTIUS, *B.* **45**, 1080).

Äthoxyacethydrazid, Äthylätherglykolsäurehydrazid $C_4H_{10}O_2N_2 = C_2H_5 \cdot O \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot NH_2$. *B.* Aus Äthylätherglykolsäureäthylester und Hydrazinhydrat (CURTIUS, *J. pr.* [2] **95**, 171). — Blättchen (aus Äther). F: 32°. Zerfließt an der Luft. Sehr leicht löslich in Wasser, Alkohol, Eisessig, leicht in Chloroform und Benzol. — Reduziert FEHLINGsche Lösung beim Erwärmen, ammoniakalische Silberlösung in der Kälte. — $C_4H_{10}O_2N_2 + HCl$. Blättchen. F: 102—103° (Zers.). Leicht löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Äther und Benzol. Weniger hygroskopisch als das freie Hydrazid.

Propylätherglykolsäurehydrazid $C_5H_{12}O_2N_2 = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot O \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot NH_2$. *B.* Aus Propylätherglykolsäureäthylester und Hydrazinhydrat beim Erwärmen auf dem Wasserbad (CURTIUS, *J. pr.* [2] **95**, 176). — Gelbliche, sirupartige Flüssigkeit. Im Vakuum nicht unzersetzt destillierbar. Leicht löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Äther und Benzol. — Reduziert FEHLINGsche Lösung beim Erwärmen, ammoniakalische Silbernitratlösung in der Kälte.

Isoamylätherglykolsäurehydrazid $C_7H_{16}O_2N_2 = C_5H_{11} \cdot O \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot NH_2$. *B.* Aus Isoamylätherglykolsäureäthylester und Hydrazinhydrat beim Erwärmen auf dem Wasserbad (CURTIUS, *J. pr.* [2] **95**, 179). — Schwer bewegliche gelbliche Flüssigkeit. n^{18}: 1,468. Leicht löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Äther und Benzol. — Reduziert FEHLINGsche Lösung und ammoniakalische Silbernitratlösung in der Kälte. — Das Pikrat schmilzt bei 113°.

Oxyessigsäureazid, Glykolsäureazid $C_2H_3O_2N_3 = HO \cdot CH_2 \cdot CO \cdot N_3$ *(S. 244)*. Beim Kochen mit Alkohol entstehen Kohlensäure und Stickstoff; die Substanz vom Schmelzpunkt 189°, die fälschlich als Oxymethylurethan aufgefaßt wurde und wahrscheinlich Allophansäureäthylester war (CURTIUS, *J. pr.* [2] **52**, 226; C., MÜLLER, *B.* **34**, 2795), konnte nicht wieder erhalten werden (C., *B.* **45**, 1080).

Äthoxyessigsäureazid, Äthylätherglykolsäureazid $C_4H_7O_2N_3 = C_2H_5 \cdot O \cdot CH_2 \cdot CO \cdot N_3$. *B.* Aus Äthylätherglykolsäurehydrazid und salpetriger Säure (CURTIUS, *J. pr.* [2] **95**, 174). — Gelbliches, stechend riechendes, zu Tränen reizendes Öl. Unlöslich in kaltem Wasser, mischbar mit Alkohol, Äther und Benzol. Verpufft beim Erhitzen. Das wasserhaltige Produkt zersetzt sich beim Aufbewahren im Exsiccator.

Propyloxyessigsäureazid, Propylätherglykolsäureazid $C_5H_9O_2N_3 = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot O \cdot CH_2 \cdot CO \cdot N_3$. *B.* Aus Propylätherglykolsäurehydrazid und salpetriger Säure (CURTIUS, *J. pr.* [2] **95**, 178). — Gelbliches, stechend riechendes, zu Tränen reizendes Öl. Unlöslich in Wasser, mischbar mit Alkohol, Äther und Benzol. Verpufft beim Erhitzen.

Isoamyloxyessigsäureazid, Isoamylätherglykolsäureazid $C_7H_{13}O_2N_3 = C_5H_{11} \cdot O \cdot CH_2 \cdot CO \cdot N_3$. *B.* Aus Isoamylätherglykolsäurehydrazid und salpetriger Säure (CURTIUS, *J. pr.* [2] **95**, 181). — Gelbliches, betäubend riechendes Öl. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, Äther und Benzol. Verpufft beim Erhitzen.

Schwefelanaloga der Glykolsäure.

Mercaptoessigsäure HS·CH$_2$·CO$_2$H und ihre Derivate.

Mercaptoessigsäure, Thioglykolsäure $C_2H_4O_2S = HS\cdot CH_2\cdot CO_2H$ *(S. 244). B.* Der Äthylester entsteht aus Thionyldiglykolsäure durch Erwärmen mit alkoh. Salzsäure (HILDITCH, *B.* **44**, 3587). — Geschwindigkeit der Oxydation von Thioglykolsäure durch Sauerstoff: THUNBERG, *C.* **1914** I, 458; vgl. auch STRASSNER, *Bio. Z.* **29**, 301; Mangansalze beschleunigen die Oxydation (TH.). Reaktion von Thioglykolsäure mit Jodoform: TH., *C.* **1912** I, 1043. {Kondensiert sich mit Ameisensäure . . . (HOLMBERG, *A.* **353**, 131}; HOUBEN, *B.* **45**, 2943). Gibt mit Acetylchlorid Acetylthioglykolsäure (BENARY, *B.* **46**, 2104). Gibt beim Behandeln mit Kaliumcyanat in essigsaurer Lösung das Kaliumsalz der Carbaminylthioglykolsäure (ANDREASCH, *M.* **38**, 204). Mit Phenylisocyanat in absol. Äther entsteht 2.4-Dioxo-3-phenyl-thiazolidin (A.). Thioglykolsäure gibt beim Erwärmen mit Cyanamid Pseudothiohydantoin (A., *B.* **13**, 1422; *M.* **1**, 442). — $ClHgC_2H_3O_2S$. Weißer Niederschlag (HILDITCH, *B.* **44**, 3587).

S-Äthyl-thioglykolsäure, Äthylthio-essigsäure $C_4H_8O_2S = C_2H_5\cdot S\cdot CH_2\cdot CO_2H$ *(S. 248).* $2C_4H_8O_2S + CuCl$. Prismen. F: 57—59°. In wenig Wasser, Alkohol oder Aceton klar löslich, mit mehr Solvens tritt Abscheidung von CuCl ein. Oxydiert sich an trockner Luft (RAMBERG, Acta Univers. Lund [N. F.] 4 [1908], 2. Abt., Abhandl. II, S. 4). — $C_4H_8O_2S + 2CuCl + H_2O$. Prismen oder Nadeln. Zersetzt sich beim Erhitzen, ohne zu schmelzen. Wird an feuchter Luft rasch dunkel. Wasser, Alkohol oder Aceton greifen langsam in der Kälte, rascher in der Hitze an unter Abscheidung von CuCl (R., S. 8). — $2C_4H_8O_2S + CuBr$. Prismen oder Nadeln. F: 77—78°. Leicht löslich in kaltem Aceton und kaltem Alkohol; durch mehr Solvens wird aus diesen Lösungen CuBr ausgefällt. Oxydiert sich sehr langsam an trockner Luft (R., S. 11). — $C_4H_8O_2S + 2CuBr + H_2O$. Tafeln oder Prismen. Zersetzt sich beim Erhitzen, ohne zu schmelzen. Wird von Wasser, Alkohol, Äther, Aceton zersetzt. Oxydiert sich langsam (R., S. 12). — $C_4H_8O_2S + CuI$. Prismen. Zersetzt sich beim Erhitzen, ohne zu schmelzen. Oxydiert sich kaum an der Luft. Kaltes Wasser greift langsam an; heißes Wasser scheidet CuI ab. Alkohol, Äther oder Aceton zersetzen schnell (R., S. 13). — $C_4H_8O_2S + CuSCN$. Tafeln. Zersetzt sich beim Erhitzen, ohne zu schmelzen. Kaltes Wasser zersetzt rasch (R., S. 15). — $Pt(C_4H_7O_2S)_2$. α-Form. Nadeln oder Prismen (aus siedendem Alkohol); F: 189—190° (R., *Z. anorg. Ch.* **50**, 441; *B.* **43**, 580; **46**, 2353 Anm.). Gibt bei längerem Aufbewahren an der Luft die Verbindung $Pt(C_4H_7O_2S)_2 + 1^1/_2H_2O$ *(Hptw., S. 248).* Löslichkeit dieser Verbindung in Wasser von 25°: 0,03028 Mol/Liter. Beim Belichten der wäßr. Lösung mit Sonnenlicht oder ultraviolettem Licht entsteht die β-Form. Kanariengelbe Nadeln oder Prismen (aus Wasser). F: 204—205° (Zers.). Löslichkeit in Wasser von 25°: 0,00116 Mol/Liter; sehr wenig löslich in kaltem, ziemlich leicht in siedendem Eisessig. Geht beim Kochen mit Wasser oder mit Eisessig in die α-Form über. — $Pt(NH_3)_2(C_4H_7O_2S)_2$. *B.* Aus trans-Dichlorodiamminplatin und Äthylthioglykolsäure (R., *B.* **46**, 2360). Nadeln (aus Wasser). F: 202—203°. — $HPtCl(C_4H_7O_2S)_2$. *B.* Beim Lösen von 1 Mol α-$Pt(C_4H_7O_2S)_2$ in 1 Mol heißer verd. Salzsäure (R., *B.* **46**, 2356 Anm.). F: 169—171° (unscharf); sehr wenig löslich in kaltem Wasser. — $H_2PtCl_2(C_4H_7O_2S)_2$. α-Form. *B.* Aus der Verbindung $Pt(C_4H_7O_2S)_2 + 1^1/_2H_2O$ und 10—12 n-Salzsäure beim Aufbewahren bei 15—18° (R., *B.* **46**, 3889). Grüngelbe Prismen (aus Benzol + Aceton). F: 146—148°. Gibt mit Wasser $HPtCl(C_4H_7O_2S)_2$, mit Silbernitrat α-$Pt(C_4H_7O_2S)_2$. β-Form. *B.* Aus der Verbindung $Pt(C_4H_7O_2S)_2 + 1^1/_2H_2O$ und 4—5 n-Salzsäure beim Aufbewahren bei 25—30° (R.). Goldgelbe Prismen (aus heißem Essigester) mit 2 Mol Krystallwasser. F: ca. 110° (wasserfrei). Leicht löslich in kaltem Methanol. Lagert sich schon unterhalb des Schmelzpunktes langsam in die α-Form um. Gibt mit Silbernitrat α- und β-$Pt(C_4H_7O_2S)_2$. — $2C_4H_8O_2S + Pt(NH_3)_2(SO_4)$. *B.* Aus Äthylthioglykolsäure und trans-Sulfatodiamminplatin (R., *B.* **46**, 2361). Tafeln oder Prismen (aus Wasser). — $Na_2[Pt(NO_2)_2(C_4H_7O_2S)_2]$. trans-Form. *B.* Aus äthylthioglykolsaurem Natrium und trans-Dinitritodiamminplatin (R., *B.* **46**, 2362). Tafeln (aus Wasser). cis-Form. *B.* Aus äthylthioglykolsaurem Natrium und cis-Dinitritodiamminplatin (R., *B.* **46**, 2359). Krystalle. — $BaPt(NO_2)_2(C_4H_7O_2S)_2(+aq?)$. 1 Liter Wasser löst bei 25° 15,1 g (R., *B.* **46**, 2359). — $Pt(NH_3)(NO_2)(C_4H_7O_2S)$. *B.* Aus $Pt(NH_3)_2(NO_2)(C_4H_7O_2S)$ mit siedender Essigsäure (R., *B.* **46**, 2358). Prismen (aus Wasser). F: 193—194° (Zers.). Schwer löslich in kaltem Wasser. — $Pt(NH_3)_2(NO_2)(C_4H_7O_2S)$. *B.* Aus Äthylthioglykolsäure und cis-Dinitratodiamminplatin (R., *B.* **46**, 2357). Prismen (aus Wasser). F: 188—189° (Zers.). Sehr leicht löslich in kaltem Wasser. — $2C_4H_8O_2S + Pt(NH_3)_2(NO_3)_2 + H_2O$. *B.* Aus Äthylthioglykolsäure und trans-Dinitratodiamminplatin (R., *B.* **46**, 2360). Prismen (aus Wasser). Zersetzt sich bei 115—116°. Leicht löslich in kaltem Wasser. — $C_4H_8O_2S + Pt_2(NH_3)_4(Cl_3)(C_4H_7O_2S)$. *B.* Aus trans-Dichlorodiamminplatin und Äthylthioglykolsäure (R., *B.* **46**, 2359). Tafeln (aus Wasser). Sintert bei etwa 155°, wird gelb und schmilzt bei etwa 185°. Ziemlich leicht löslich in kaltem Wasser.

Äthylsulfonessigsäure $C_4H_8O_4S = C_2H_5 \cdot SO_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ *(S. 248).*
S. 248, Z. 28 v. u. statt „Äther" lies „Alkohol (vgl. KLASON, *Acta Univers. Lund* 10, *2. Abt., Abhandl. V, S. 32)".*

Äthylen-bis-thioglykolsäure $C_6H_{10}O_4S_2 = HO_2C \cdot CH_2 \cdot S \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot S \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. *B.* Beim Kochen von Thioglykolsäure mit Äthylenbromid und Natronlauge (RAMBERG, TIBERG, *B.* 47, 733). — Prismen (aus heißem Wasser). F: 108—109° (unscharf). Sehr leicht löslich in heißem, schwer in kaltem Wasser, Äther (R., T.) und Eisessig; sehr wenig löslich in Chloroform (TIBERG, *B.* 49, 2025). Elektrisches Leitvermögen bei 25°: T. Dissoziationskonstante der 1. Stufe bei 25° ca. 0,043 (T.). Gibt in wäßr. Lösung mit Brom das entsprechende Disulfoxyd (T.). Das Kaliumsalz liefert mit wäßr. $KMnO_4$-Lösung Äthylen-bis-sulfonessigsäure (T.). — $NaC_6H_9O_4S_2$. Krystalle; sehr leicht löslich (T.). — $Na_2C_6H_8O_4S_2$. Krystalle; sehr leicht löslich (T.). — $KC_6H_9O_4S_2$. Blättchen; ziemlich schwer löslich (T.). — $K_2C_6H_8O_4S_2$. Tafeln (T.). — $C_6H_{10}O_4S_2 + CuCl_2$. Hellgrüne, etwas hygroskopische Krystalle (T., *B.* 49, 2033). — $CuC_6H_8O_4S_2 + C_6H_{10}O_4S_2$. Prismen; fast unlöslich in Wasser (R., T.; T.). — $CuC_6H_8O_4S_2 + H_2O$. Nadeln (aus Wasser). Zersetzt sich etwas beim Umkrystallisieren aus Wasser (T.). — $Na_2C_6H_8O_4S_2 + NaCuC_6H_8O_4S_2 + 10H_2O$. Schuppen (T.). — $AgC_6H_9O_4S_2 + C_6H_{10}O_4S_2$. Prismen; sehr wenig löslich in heißem Wasser; löslich in verd. Salpetersäure (T.). — $Ag_2C_6H_8O_4S_2$. Gelbes Pulver. Unlöslich (T.). — $Na_2C_6H_8O_4S_2 + AgNaC_6H_8O_4S_2 + 10H_2O$. Tafeln; sehr leicht löslich in Wasser (T.). — $CaC_6H_8O_4S_2 + H_2O$. Prismen. Schwer löslich (T.). — $C_6H_{10}O_4S_2 + PtCl_2$. Gelbe Krystalle. F: 242°; schwer löslich in kaltem Wasser und Eisessig (R., T.). — $K_2C_6H_8O_4S_2 + PtCl_2 + H_2O$. Gelbe, mikroskopische Nadeln oder Prismen (aus Wasser). Sehr leicht löslich in kaltem Wasser (R., T.). — $PtC_6H_8O_4S_2$. Mikrokrystallinisches Pulver. Unlöslich in allen Lösungsmitteln (R., T.). — $H_2Pt(C_6H_8O_4S_2)_2 + H_2O$. Gelbstichige mikroskopische Prismen; fast unlöslich in Wasser (R., T.). — $Na_2Pt(C_6H_8O_4S_2)_2 + 10H_2O$. Prismen; leicht löslich in kaltem Wasser; verwittert an der Luft (R., T.).

Disulfoxyd der Äthylen-bis-thioglykolsäure $C_6H_{10}O_6S_2 = HO_2C \cdot CH_2 \cdot SO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot SO \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. *B.* Aus Äthylen-bis-thioglykolsäure und Brom in wäßr. Lösung bei 0° (TIBERG, *B.* 49, 2027). — Prismen mit $2H_2O$ (aus Wasser). F: 132—133° (wasserhaltig), 138—139° (wasserfrei). Löslich in Wasser, schwer löslich in Eisessig und Äther. Elektrisches Leitvermögen: T.

Äthylen-bis-sulfonessigsäure $C_6H_{10}O_8S_2 = HO_2C \cdot CH_2 \cdot SO_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot SO_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. *B.* Aus äthylenthioglykolsaurem Kalium und $KMnO_4$ in wäßr. Lösung unter Kühlung (TIBERG, *B.* 49, 2028). — Blättchen (aus Wasser). F: 195—196°. 1 l der gesättigten wäßr. Lösung enthält bei 25° 5,076 g. Unlöslich in Eisessig und Äther. Elektrische Leitfähigkeit: T. — $BaC_6H_8O_8S_2$. Sehr wenig lösliches Pulver.

Methenyl-tris-thioglykolsäure $C_7H_{10}O_6S_3 = CH(S \cdot CH_2 \cdot CO_2H)_3$ *(S. 250).* *B.* Aus Thioglykolsäure beim Aufbewahren mit wasserfreier Ameisensäure (HOUBEN, *B.* 45, 2943).

Acetylthioglykolsäure $C_4H_6O_3S = CH_3 \cdot CO \cdot S \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. *B.* Aus Thioglykolsäure und Acetylchlorid (BENARY, *B.* 46, 2104). Aus Thioessigsäure und Chloressigsäure in sodaalkalischer Lösung (B.). — Gelbliches, fast geruchloses Öl. Kp_{17}: 158—159°. Mit Wasser mischbar. Die wäßr. Lösung wird durch Eisenchlorid vorübergehend intensiv blau gefärbt.

Carbaminylthioglykolsäure, Carbaminthioglykolsäure $C_3H_5O_3NS = H_2N \cdot CO \cdot S \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ *(S. 250).* *B.* Das Kaliumsalz entsteht aus je 1 Mol Thioglykolsäure, Eisessig und Kaliumcyanat in Gegenwart von etwas Wasser (ANDREASCH, *M.* 38, 205). Beim Kochen von Phenylpseudothiohydantoin mit Salzsäure (A.).
S. 250, Z. 30—31 v. o. statt „Die trockne Säure... (NENCKI, *J. pr. [2]* 17, *69)" lies „Carbaminthioglykolsäure liefert beim Schmelzen Thioglykolsäure, Senfölessigsäure (Syst. No. 4298), NH_3, CO_2 und wenig Cyansäure* (KLASON, *Bihang till Svenska Vet.-Akad. Handlingar* 10, *No. 8, S. 4; vgl.* KL., *Öf. Sv.* 1877, *No. 5, S. 60;* NENCKI, *J. pr. [2]* 17, *69)".*

S-Cyan-thioglykolsäure, Rhodanessigsäure $C_3H_3O_2NS = NC \cdot S \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ *(S. 250).* Gibt mit Hydrazinhydrat in äther. Lösung unter Kühlung nicht die Säure $H_2N \cdot N:C(NH_2) \cdot S \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ (HARRIES, KLAMT, *B.* 33, 1158), sondern das Hydrazinsalz der Rhodanessigsäure (FRERICHS, FÖRSTER, *A.* 371, 238, 256). Gibt mit Phenylhydrazin in Äther rhodanessigsaures Phenylhydrazin (F., F., *A.* 371, 229). Rhodanessigsäure reagiert mit Rhodanwasserstoff beim Vermischen ihrer äther. Lösungen oder beim Ansäuern der wäßr. Lösung ihrer Salze mit Schwefelsäure unter Bildung von Rhodaninsäure $SC\langle{}^{S-CH_2}_{NH \cdot CO}$ (Syst. No. 4298) und Cyansäure (KLASON, *Bihang till Svenska Vet.-Akad. Handlingar* 10, No. 8, S. 11). Beim Erhitzen von rhodanessigsaurem Kalium mit Rhodankalium entstehen Dicyan, Dithiodiglykolsäure *(Hptw. Bd. III, S. 254)* und ein dunkelroter Farbstoff, der auch aus rhodanessigsaurem Salz und Dicyan gebildet wird (KL., S. 9). — $C_3H_3O_2NS + N_2H_4$. *B.* Aus Rhodanessigsäure und Hydrazinhydrat in stark gekühlter ätherisch-alkoholischer Lösung (F., F., *A.* 371, 238, 256). Blättchen. F: 87—90°. Verhalten beim Kochen mit Wasser: F., F.

S-Carboxymethyl-isothioharnstoff, Pseudothiohydantoinsäure $C_3H_6O_2N_2S$ = HN: C(NH_2)·S·CH_2·CO_2H *(S. 251)*. *B.* Aus Thioharnstoff und Chloressigsäure in Wasser (Rây, Fernandes, *Soc.* **105**, 2161). — $C_3H_6O_2N_2S$ + HCl. *B.* Aus Thioharnstoff und Chloressigsäure in Aceton (R., F.). Weiße Krystalle. Leicht löslich in heißem Wasser, ziemlich in heißem Alkohol.

S-Carboxymethyl-isothiosemicarbazid, Thioglykolsäure-S-carbonsäureamid-hydrazon $C_3H_7O_2N_3S$ = H_2N·N:C(NH_2)·S·CH_2·CO_2H *(S. 251)*. Ist als rhodanessigsaures Hydrazin $C_3H_3O_2NS$ + H_2N·NH_2 (S. 96) erkannt worden (Frerichs, Foerster, *A.* **371**, 238).

Thiocarbäthoxy-thioglykolsäure, Thioglykolsäure-S-[thiocarbonsäure-O-äthylester], Äthylxanthogenessigsäure $C_5H_8O_3S_2$ = C_2H_5·O·CS·S·CH_2·CO_2H *(S. 251)*. Kinetik der Bildung aus äthylxanthogensaurem Kalium und Chloracetaten: Holmberg, *Ph. Ch.* **88**, 388. Äthylxanthogenessigsäure entsteht aus Äthylxanthogenmalonsäure durch Erhitzen mit Wasser (Billmann, Madsen, *A.* **402**, 335).

Thiocarbonyl-glykolsäure-thioglykolsäure, Dithiokohlensäure-O.S-bis-[carboxymethylester] $C_5H_6O_5S_2$ = HO_2C·CH_2·O·CS·S·CH_2·CO_2H *(S. 251)*. Liefert mit 25%igem wäßr. Ammoniak bei gewöhnlicher Temperatur das Ammoniumsalz des Trithiokohlensäure-di-[carboxymethylesters] und wenig thiocarbaminylglykolsaures Ammonium (Ahlqvist, *J. pr.* [2] **99**, 54). Gibt mit Äthylaminhydrochlorid und KOH in Wasser N-Äthyl-thiocarbaminylglykolsäure [isoliert in Form des Anhydrids (Syst. No. 4298), das beim Erwärmen der sauren Lösung entsteht] und Thioglykolsäure, mit Diäthylamin entsprechend N.N-Diäthyl-thiocarbaminylglykolsäure (Syst. No. 336) und Thioglykolsäure.

Thiocarbonyl-bis-thioglykolsäure, Trithiokohlensäure-bis-[carboxymethylester] $C_5H_6O_4S_3$ = HO_2C·CH_2·S·CS·S·CH_2·CO_2H *(S. 252)*. *B.* Aus Thiocarbonyl-glykolsäure-thioglykolsäure mit 25%igem wäßr. Ammoniak (Ahlqvist, *J. pr.* [2] **99**, 55) oder mit Anilin in wäßr. Lösung (Holmberg, *J. pr.* [2] **84**, 645), neben anderen Produkten. — F: 172—173° (A.). Gibt mit Anilin, m- und p-Toluidin, Benzylamin, o- und p-Anisidin Thioglykolsäure und die entsprechenden Rhodanine, z. B. beim Kochen der wäßr. Lösung mit Anilin N-Phenyl-rhodanin (H., *J. pr.* [2] **79**, 268; **81**, 454, 458; **84**, 651). Gibt beim Erhitzen mit Methylanilin in wäßr. Lösung N-Methyl-N-phenyl-thiocarbaminylthioglykolsäure (H., Psilanderhielm, *J. pr.* [2] **82**, 446).

Thiodiglykolsäure $C_4H_6O_4S$ = HO_2C·CH_2·S·CH_2·CO_2H *(S. 253)*. Elektrische Leitfähigkeit von wäßr. Lösungen zwischen 8° und 65°: Wightman, Jones, *Am.* **46**, 86; **48**, 335; von absolut-alkoholischen Lösungen bei 15°, 25° und 35°: Lloyd, Wiesel, Jones, *Am. Soc.* **38**, 125. Elektrolytische Dissoziationskonstante k bei 25°: 6—7,5×10^{-4} (W., J.)[1]). — Gibt beim Erhitzen mit Salicylaldehyd, Acetanhydrid und Natriumacetat in Eisessig 3.3'-Thio-dicumarinyl (Syst. No. 2511) (Stieger, *M.* **37**, 656).

Thionyldiglykolsäure, Thionyldiessigsäure $C_4H_6O_5S$ = HO_2C·CH_2·SO·CH_2·CO_2H *(S. 253)*. Gibt beim Erwärmen mit alkoh. Salzsäure Thioglykolsäure und Glyoxylsäure bezw. deren Äthylester (Hilditch, *B.* **44**, 3585, 3587).

Sulfondiessigsäure $C_4H_6O_6S$ = HO_2C·CH_2·SO_2·CH_2·CO_2H *(S. 253)*. Bei der Elektrolyse des Ammonium- oder Kaliumsalzes der Sulfondiessigsäure an Platinanoden entstehen vorwiegend H_2SO_4 und CO_2 (Fichter, Krummenacher, *Helv.* **1**, 162). Die Salze zerfallen in wäßr. Lösung oberhalb ca. 50° unter Bildung von Dimethylsulfon und CO_2. — $(NH_4)_2C_4H_4O_6S$. Zerfließliche Krystalle. Sehr leicht löslich. — $K_2C_4H_4O_6S$. Leicht lösliche Krystalle.

Dithiodiglykolsäure $C_4H_6O_4S_2$ = HO_2C·CH_2·S·S·CH_2·CO_2H *(S. 254)*. *B.* Aus Thioglykolsäure und Sulfurylchlorid (Holmberg, *B.* **43**, 224 Anm.).

Thioglykolsäuresulfat, Glykolsäure-thiosulfat $C_2H_4O_5S_2$ = HO_3S·S·CH_2·CO_2H *(S. 235)*. Kinetik der Bildung des Dinatriumsalzes aus Natriumthiosulfat und Natriumchloracetat: Krapiwin, *J. Chim. phys.* **10**, 289.

S-Äthyl-thioglykolsäuremethylester, Äthylthioessigsäuremethylester $C_5H_{10}O_2S$ = C_2H_5·S·CH_2·CO_2·CH_3. 2$C_5H_{10}O_2S$+$PtCl_2$. *α*-Form. Grüngelbe Tafeln (aus Chloroform + Methanol). F: 131—132°; die bei 15,4° gesättigte methylalkoholische Lösung enthält 1,12 g/l; schwer löslich in Chloroform (Ramberg, *B.* **46**, 3889). *β*-Form. Orangegelbe Prismen (R.). F: 75—76°. Sehr leicht löslich in Chloroform und Aceton. Die bei 15,4° gesättigte methylalkoholische Lösung enthält 10,4 g/l. Geht beim Erhitzen in die *α*-Form über. — 2$C_5H_{10}O_2S$ + PtC_2O_4. Aus der *α*-Form der Verbindung 2$C_5H_{10}O_2S$ + $PtCl_2$ mit Aceton und Silberoxalat (Ramberg, *B.* **46**, 3893). Krystalle (aus Methanol). F: 156°. Schwer löslich in kaltem Methanol, ziemlich leicht in kaltem Chloroform, löslich in heißem Wasser. Zersetzt sich beim längeren Erwärmen der wäßr. Lösung.

---

[1]) Nach dem Literatur-Schlußtermin des Ergänzungswerkes [1. I. 1920] gibt Larsson (*Ph. Ch.* **106**, 227) in Übereinstimmung mit den Angaben des *Hptw.* für 18° k = 4,9×10^{-4}.

Äthylen-bis-thioglykolsäuremethylester $C_8H_{14}O_4S_2 = CH_3\cdot O_2C\cdot CH_2\cdot S\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot S\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Aus Äthylen-bis-thioglykolsäure, Methanol und konz. Schwefelsäure (TIBERG, *B.* 49, 2026). — Öl. Kp_{11}: 190°. D^{25}: 1,2332. n_D: 1,524. — $C_8H_{14}O_4S_2 + 2CuCl$. Krystalle. Schmilzt unscharf bei 146—147°. — $2C_8H_{14}O_4S_2 + CuCl_2$. Braungrüne Krystalle. — $C_8H_{14}O_4S_2 + CuCl_2$. Dunkelgrüne Krystalle. F: 138°. — $C_8H_{14}O_4S_2 + 2CuBr$. Krystalle. Schmilzt unscharf bei 176—177°. — $C_8H_{14}O_4S_2 + CuI$. Krystalle. Wird bei 75—78° durchsichtig, bei weiterem Erhitzen undurchsichtig und schmilzt schließlich bei 127—128°. — $C_8H_{14}O_4S_2 + PtCl_2$. Gelbbraunes Pulver. F: 188,5°; unlöslich in Chloroform und Benzol; schwer löslich in Aceton und Eisessig.

Thiodiglykolsäuredimethylester $C_6H_{10}O_4S = CH_3\cdot O_2C\cdot CH_2\cdot S\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot CH_3$ (*S. 255*). Gibt mit Oxalsäurediäthylester und Natriummethylat das Dinatriumsalz des 3.4-Dioxy-thiophen-dicarbonsäure-(2.5)-dimethylesters (HINSBERG, *B.* 43, 903).

Dithiodiglykolsäuredimethylester $C_6H_{10}O_4S_2 = CH_3\cdot O_2C\cdot CH_2\cdot S\cdot S\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot CH_3$ (*S. 255*). D_4^{16}: 1,2905; D_4^{25}: 1,2809; n_α^{16}: 1,51171; n_D^{16}: 1,51517; n_β^{16}: 1,52388; n_α^{25}: 1,50792; n_D^{25}: 1,51137; n_β^{25}: 1,51999 (PRICE, TWISS, *Soc.* 101, 1260).

Mercaptoessigsäureäthylester, Thioglykolsäureäthylester $C_4H_8O_2S = HS\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ (*S. 255*). Silbersalz: ROUILLER, *Am. Soc.* 41, 779. — $Bi(C_4H_7O_2S)_3$. Gelbe Krystalle (aus Alkohol). F: 87—88° (R.).

S-Äthyl-thioglykolsäureäthylester, Äthylthio-essigsäureäthylester $C_6H_{12}O_2S = C_2H_5\cdot S\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ (*S. 256*). Ultraviolettes Absorptionsspektrum der alkoh. Lösung: PURVIS, JONES, TASKER, *Soc.* 97, 2294.

Äthylen-bis-thioglykolsäureäthylester $C_{10}H_{18}O_4S_2 = C_2H_5\cdot O_2C\cdot CH_2\cdot S\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot S\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Analog dem Methylester (TIBERG, *B.* 49, 2026). — Öl. Kp_{11}: 195°. D^{25}: 1,1609. n_D: 1,510. — $C_{10}H_{18}O_4S_2 + 2CuCl$. Krystalle; F: 112—114°. — $C_{10}H_{18}O_4S_2 + 2CuBr$. Mikroskopische Prismen; F: 135—136°. — $C_{10}H_{18}O_4S_2 + CuI$. Mikroskopische Blättchen; wird bei 66—69° durchsichtig, bei weiterem Erhitzen undurchsichtig und schmilzt bei 111° bis 112°. — $C_{10}H_{18}O_4S_2 + PtCl_2$. Gelbe mikroskopische Nadeln (aus Eisessig); F: 153,5°; löslich in heißem Chloroform und in Eisessig.

Äthylen-bis-sulfonessigsäureäthylester $C_{10}H_{18}O_8S_2 = C_2H_5\cdot O_2C\cdot CH_2\cdot SO_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot SO_2\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Beim Kochen von Äthylen-bis-sulfonessigsäure mit absol. Alkohol und etwas konz. Schwefelsäure (TIBERG, *B.* 49, 2029). — Nadeln. F: 80—81°.

S-Cyan-thioglykolsäureäthylester, Rhodanessigsäureäthylester $C_5H_7O_2NS = NC\cdot S\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ (*S. 256*). *B.* Aus Diazoessigester und Kaliumrhodanid in saurer Lösung (HOLMBERG, *B.* 47, 166). — Kp_{17}: 121—121,5°. D_4^{20}: 1,175. — Gibt mit Phenylhydrazin in alkoh. Lösung N-Anilino-pseudothiohydantoin (Syst. No. 4298), mit Hydrazinhydrat in wäßr. Lösung Bis-pseudothiohydantoin (Syst. No. 4298) (FRERICHS, FÖRSTER, *A.* 371, 234, 240, 245, 256).

Thiodiglykolsäurediäthylester $C_8H_{14}O_4S = C_2H_5\cdot O_2C\cdot CH_2\cdot S\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ (*S. 257*). Liefert mit α-Diketonen und Natriumalkylat Thiophendicarbonsäuren bezw. deren Ester, z. B. mit Glyoxal Thiophen-dicarbonsäure-(2.5) (HINSBERG, *B.* 43, 902; 45, 2413).

Dithiodiglykolsäurediäthylester $C_8H_{14}O_4S_2 = C_2H_5\cdot O_2C\cdot CH_2\cdot S\cdot S\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ (*S. 257*). D_4^{16}: 1,2036; D_4^{25}: 1,1945; n_α^{16}: 1,49760; n_D^{16}: 1,50085; n_β^{16}: 1,50887; n_α^{25}: 1,49377; n_D^{25}: 1,49701; n_β^{25}: 1,50515 (PRICE, TWISS, *Soc.* 101, 1260).

S-Acetyl-thioglykolsäurechlorid $C_4H_5O_2ClS = CH_3\cdot CO\cdot S\cdot CH_2\cdot COCl$. *B.* Aus S-Acetyl-thioglykolsäure und PCl_5 (BENARY, *B.* 46, 2105). — Flüssigkeit von stechendem Geruch. Kp_{20}: 93—95°.

Mercaptoessigsäureamid, Thioglykolsäureamid $C_2H_5ONS = HS\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH_2$ (*S. 257*). $Sb(C_2H_4ONS)_3$. *B.* Durch Umsetzen von Thioglykolsäureäthylester mit Sb_2O_3 und Behandlung des entstehenden Antimonsalzes mit NH_3 in absol. Alkohol (BRUNNER, *Ar. Pth.* 68, 193). Schuppen. Sehr leicht löslich in Wasser, schwer in absol. Alkohol. Pharmakologisches Verhalten: B.

Äthylen-bis-thioglykolsäureamid $C_6H_{12}O_2N_2S_2 = H_2N\cdot CO\cdot CH_2\cdot S\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot S\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Aus dem Methylester oder Äthylester und konzentriertem wäßrigem Ammoniak (TIBERG, *B.* 49, 2026). — Körnige Masse. F: 175,5°.

Rhodanacetyl-carbamidsäureisoamylester $C_9H_{14}O_3N_2S = NC\cdot S\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH\cdot CO_2\cdot C_5H_{11}$ (*S. 258*).

S. 258, Z. 29 v. u. statt „$NC\cdot S\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot NH\cdot CO_2\cdot C_5H_{11}$" lies „$NC\cdot S\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH\cdot CO_2\cdot C_5H_{11}$".

[Thiocarbäthoxy]-thioglykolsäureamid, Äthylxanthogenacetamid $C_5H_9O_2NS_2 = C_2H_5\cdot O\cdot CS\cdot S\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH_2$ (*S. 258*). Kinetik der Bildung aus äthylxanthogensaurem Kalium und Chloracetamid: HOLMBERG, *Ph. Ch.* 88, 397.

Thiocarbonyl-glykolsäure-thioglykolsäureamid $C_5H_7O_4NS_2 = HO_2C\cdot CH_2\cdot O\cdot CS\cdot S\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Aus Natriumglykolat in wäßr. Lösung, KOH, CS_2 und Chloracetamid (AHLQVIST, *J. pr.* [2] **99**, 48). — Schwach gelbe Prismen (aus Wasser). F: 129—130°. Sehr wenig löslich in kaltem Wasser, Äther, Chloroform und Benzol, ziemlich leicht in Alkohol, Aceton, Essigester und warmem Wasser. — Gibt mit 25%igem wäßr. Ammoniak bei gewöhnlicher Temperatur das Ammoniumsalz der Thiocarbaminylglykolsäure und Thioglykolsäureamid. Gibt mit Äthylamin N-Äthyl-thiocarbaminylglykolsäure [isoliert in Form des Anhydrids (Syst. No. 4298), das beim Erwärmen der sauren Lösung entsteht] und Thioglykolsäure, mit Diäthylamin N.N-Diäthyl-thiocarbaminylglykolsäure und Thioglykolsäure.

Thiocarbonyl-bis-thioglykolsäureamid $C_5H_8O_2N_2S_3 = H_2N\cdot CO\cdot CH_2\cdot S\cdot CS\cdot S\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH_2$ *(S. 259).* F: 206—207° (Zers.), bei langsamem Erhitzen 198° (AHLQVIST, *J. pr.* [2] **99**, 49).

Dithiodiglykolsäurediamid $C_4H_8O_2N_2S_2 = H_2N\cdot CO\cdot CH_2\cdot S\cdot S\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH_2$ (*S. 259*). F: 156—157° (HOLMBERG, *B.* **43**, 225), 157,5—158,5° (AHLQVIST, *J. pr.* [2] **99**, 54). Ziemlich löslich in Wasser, sehr wenig löslich in den meisten übrigen Lösungsmitteln (A.).

Thiodiglykolsäuredinitril $C_4H_4N_2S = S(CH_2\cdot CN)_2$. *B.* Beim Einleiten von trocknem H_2S und NH_3 in eine äther. Lösung von Chloracetonitril (v. ZWEIGBERGK, *B.* **45**, 3337). — Tafeln (aus Methanol). F: 45,5—46,5°.

Derivate von Mercapto-thioessigsäure $HS\cdot CH_2\cdot COSH$.

S-Äthyl-dithioglykolsäure-S-äthylester $C_6H_{12}OS_2 = C_2H_5\cdot S\cdot CH_2\cdot CO\cdot S\cdot C_2H_5$. *B.* Aus Chloracetylchlorid und Natriumäthylmercaptid (PURVIS, JONES, TASKER, *Soc.* **97**, 2289). — Flüssigkeit. Kp_5: 101—102,5°. Ultraviolettes Absorptionsspektrum in Alkohol: P., J., T.

Thiodiglykolsäuredithioamid $C_4H_8N_2S_3 = S(CH_2\cdot CS\cdot NH_2)_2$. *B.* Man sättigt eine ammoniakalisch-alkoholische Lösung von Chloracetonitril mit H_2S (v. ZWEIGBERGK, *B.* **45**, 3337). — Gelbliche Blätter (aus Eisessig). Zersetzt sich bei 124—125°. Löslich in Wasser und Alkohol. Zersetzt sich beim Erwärmen mit Wasser oder Alkohol.

3. Oxy-carbonsäuren $C_3H_6O_3$.

1. *α-Oxy-propionsäuren, Milchsäuren* $C_3H_6O_3 = CH_3\cdot CH(OH)\cdot CO_2H$.

a) ***In freiem Zustande rechtsdrehende α-Oxy-propionsäure, d-Milchsäure, Fleischmilchsäure*** $C_3H_6O_3 = CH_3\cdot CH(OH)\cdot CO_2H$ *(S. 261).* Konfiguration der d-Milchsäure: FREUDENBERG, *B.* **47**, 2027[1]).

Vorkommen und Bildung. Zum physiologischen Vorkommen vgl. O. FÜRTH, Lehrbuch der physiologischen und pathologischen Chemie, Bd. I [Leipzig 1928], S. 225; Bd. II, S. 325; H. G. WELLS, Chemical Pathology, 5. Aufl. [Philadelphia-London 1925], S. 643. d-Milchsäure ist in geringen Mengen ein häufiger Bestandteil des normalen menschlichen Blutes; nach angestrengter Muskelarbeit ist der Milchsäuregehalt erhöht; Leichenblut zeigt gegenüber normalem Blut beträchtlich vermehrten Milchsäure-Gehalt (FRIES, *Bio. Z.* **35**, 368). Über das Vorkommen von d-Milchsäure im Harn unter normalen und pathologischen Verhältnissen vgl. L. PINCUSSEN in C. OPPENHEIMER, Handbuch der Biochemie des Menschen und der Tiere, 2. Aufl. Bd. V [Jena 1925], S. 574; C. NEUBERG, Der Harn [Berlin 1911], S. 245; O. NEUBAUER in E. ABDERHALDENS Handbuch der biologischen Arbeitsmethoden, Abt. IV, Teil 9 [Berlin-Wien 1925], S. 668; ferner ISHIHARA, *Bio. Z.* **50**, 478; DAPPER, *Bio. Z.* **51**, 403; FELDMANN, HILL, *C.* **1911** II, 775; UNDERHILL, BLACK, *J. biol. Chem.* **11**, 235; LINDNER, v. MORACZEWSKI, *C.* **1916** II, 592. d-Milchsäure findet sich neben dl-Milchsäure im Harn von Kaninchen, denen Brenztraubensäure injiziert wurde (MAYER, *Bio. Z.* **55**, 3; vgl. *Bio. Z.* **40**, 452). Nach Injektion von Fructose ist die Milchsäure-Ausscheidung im menschlichen Harn bedeutend vermehrt (LINDNER, v. MORACZEWSKI, *C.* **1919** I, 188). d-Milchsäure findet sich: in menschlicher Amnionflüssigkeit (UYENO, *J. biol. Chem.* **37**, 91). Im Glaskörper des Pferdeauges (VALENTIN, *H.* **105**, 37). In Carcinomen und Tumoren (SAIKI, *J. biol. Chem.* **7**, 25; FULCI, *C.* **1911** I, 169). Im Eiter (ITO, *J. biol. Chem.* **26**, 174). Über das Vorkommen und die Bildung von d-Milchsäure in den Muskeln und in verschiedenen Organen und ihre Beziehungen zur Muskelkontraktion vgl. G. EMBDEN in BETHE, v. BERGMANN, EMBDEN, ELLINGER, Handbuch der normalen und pathologischen Physiologie, Bd. VIII, Abt. 1 [Berlin 1925], S. 371—409; A. GOTTSCHALK in C. OPPENHEIMER, Handbuch der Biochemie des Menschen und der Tiere, 2. Aufl., Bd. VIII [Jena 1925], S. 488; O. FÜRTH, Lehrbuch der physiologischen und pathologischen Chemie, Bd. I [Leipzig 1928], S. 225;

[1]) Nach der neueren systematischen Nomenklatur ist diese Säure zweckmäßig als l(+)-Milchsäure zu bezeichnen (vgl. dazu FREUDENBERG, BRAUNS, *B.* **55**, 1340; FR., *Naturwiss.* **16**, 586).

ferner WOODYATT, *J. biol. Chem.* **14**, 441; FORSCHBACH, *Bio. Z.* **58**, 339; v. FÜRTH, *Bio. Z.* **69**, 199; TSUJI, *C.* **1916** II, 668; HERZFELD, KLINGER, *Bio. Z.* **94**, 1. MEYERHOF hat 1920 den Beweis geliefert (*Pflügers Arch. Physiol.* **182**, 284; **185**, 11; vgl. a. *B.* **58**, 993), daß die Quelle der anaeroben Milchsäure-Bildung im lebenden Muskel das Glykogen ist und daß in Sauerstoff nur ein Teil dieser Milchsäure verbrannt, der Rest aber zu Glykogen resynthetisiert wird. Als Vorstufe der Milchsäure-Bildung im Muskel tritt eine als Lactacidogen bezeichnete Hexose-Phosphorsäure-Verbindung auf; vgl. hierüber und über den Einfluß von Fructose-diphosphat (Ergw. Bd. I, S. 464) auf die Milchsäurebildung im Muskel: EMBDEN, KALBERLAH, ENGEL, *Bio. Z.* **45**, 45; KONDO, *Bio. Z.* **45**, 63; E., GRIESBACH, SCHMITZ, *H.* **93**, 1; COHN, MEYER, *H.* **93**, 46; HAGEMANN, *H.* **93**, 54; LAQUER, *H.* **93**, 60; COHN, *H.* **93**, 84; EMBDEN, LAQUER, *H.* **93**, 94; E., GR., LAQUER, *H.* **93**, 127; E., *C.* **1918** II, 1051; sowie die oben zitierte Buchliteratur [1]). Über die Bildung von Milchsäure durch Abbau des Blutzuckers („Glykolyse") und durch Einw. von Blut oder roten Blutkörperchen auf Glucose, Fructose, Mannose, Galaktose, Inosit, Glycerin vgl. LIPSCHITZ, ROSENTHAL in C. OPPENHEIMERS Handbuch der Biochemie des Menschen und der Tiere, 2. Aufl., Bd. II [Jena 1925], S. 642; ferner FRIES, *Bio. Z.* **35**, 384; KRASKE, *Bio. Z.* **45**, 81; KONDO, *Bio. Z.* **45**, 88; v. NOORDEN, *Bio. Z.* **45**, 94; GRIESBACH, OPPENHEIMER, *Bio. Z.* **55**, 326. d-Milchsäure entsteht durch Einw. von Hundeleukocyten oder Kaninchen-Nierengewebe in Gegenwart von neutraler Phosphatlösung auf d-Glucose, d-Mannose, d-Fructose, d-Galaktose und Methylglyoxal (LEVENE, MEYER, *J. biol. Chem.* **11**, 361; **12**, 265; **14**, 149, 551; **15**, 65). Bei künstlicher Durchblutung von glykogenreicher Hundeleber oder bei künstlicher Durchblutung von glykogenarmer Hundeleber unter Zusatz von d-Glucose oder dl-Alanin (EMBDEN, KRAUS, *Bio. Z.* **45**, 1), Glucose oder Fructose (E., ISAAC, *H.* **99**, 278), Fructose oder Glycerin (OPPENHEIMER, *Bio. Z.* **45**, 30), d-Sorbit (E., GRIESBACH, *H.* **91**, 278) oder Brenztraubensäure (E., O., *Bio. Z.* **55**, 337). Über Bildung aus d-Sorbose unter diesen Bedingungen vgl. E., G., *H.* **91**, 255. Über die Bildung von d-Milchsäure bei der Autolyse von tierischen Geweben vgl. SAIKI, *J. biol. Chem.* **7**, 17; SALKOWSKI, v. STEIN, *Bio. Z.* **40**, 486; SSOBOLEW, *Bio. Z.* **47**, 367; ITO, *J. biol. Chem.* **26**, 174. Bildung von d-Milchsäure bei der Bebrütung des Hühner-Eies: ANNO, *H.* **80**, 238; TOMITA, *Bio. Z.* **116**, 3.

Über Bildung von d-Milchsäure aus Invertzucker durch den Pilz Rhizopus nigricans vgl. EHRLICH, *B.* **52**, 64. d-Milchsäure entsteht aus Milch durch Einw. verschiedener Stämme der Bacillus bulgaricus-Gruppe (CURRIE, *J. biol. Chem.* **10**, 201). Bacillus paralacticus erzeugt aus Milch wie aus Lactose-, Glucose- und Galaktose-Lösungen d-Milchsäure (DUCHÁČEK, *Bio. Z.* **82**, 31). d-Milchsäure entsteht neben Propionsäure beim Abbau von d-Glucosamin durch Fäulnis-Bakterien (Bacillus tenuis?) (ABDERHALDEN, FODOR, *H.* **87**, 214; vgl. indessen K. MEYER, *Bio. Z.* **57**, 299). — d-Milchsäure entsteht aus rechtsdrehender β-Brom-milchsäure durch Reduktion mit Natriumamalgam und 5n-Schwefelsäure (FREUDENBERG, *B.* **47**, 2036).

Einfluß von Ammoniummolybdat auf die Drehung von wäßr. Milchsäure-Lösungen: HERZOG, SLANSKY, *H.* **73**, 240. Geschwindigkeit der Racemisierung in alkal. Lösung: H., S.; vgl. JUNGFLEISCH, *C. r.* **139**, 203. — Verhalten im Kaninchen-Organismus: PARNAS, *Bio. Z.* **38**, 53. — Polarimetrische Bestimmung in Körperflüssigkeiten nach Überführung in das Lithiumsalz: YOSHIKAWA, *H.* **87**, 389. Weitere analytische Angaben s. S. 106 im Artikel dl-Milchsäure.

Salze. $LiC_3H_5O_3$. Dichte und Drehung wäßr. Lösungen: YOSHIKAWA, *H.* **87**, 386. — $Zn(C_3H_5O_3)_2 + 2H_2O$. $[\alpha]_D^{20}$ für wasserfreies Salz: —7,44° (in Wasser; p = 5) (FREUDENBERG, *B.* **47**, 2037), —6,50° (in Wasser; c = 7) (PHELPS, PALMER, *Am. Soc.* **39**, 138), —7,70° (in Wasser; c = 3,5) (PH., PA.). — Chininsalz. Nach JUNGFLEISCH (*C. r.* **139**, 58) aus Alkohol oder Wasser polymorph, wasserhaltig; aus heißen, konzentrierten Lösungen Nadeln, aus lauwarmen oder kalten Lösungen pseudoquadratische Oktaeder, die oberhalb 150° in feine Nadeln übergehen; die aus heißen Lösungen sich ausscheidenden Nadeln gehen bei längerer Berührung mit der Mutterlauge in der Kälte ebenfalls in die Oktaeder über. Nach PHELPS, PALMER (*Am. Soc.* **39**, 139) hexagonale Nadeln und Prismen (aus Essigester). F: 175,0°. Löslichkeit in CCl_4 1:9000, in kaltem Essigester 1:400 (PH., PA.). — Morphinsalz $C_{17}H_{19}O_3N + C_3H_6O_3 + H_2O$. Prismen. $[\alpha]_D^{20}$: —92,7° (in Wasser; p = 5) (IRVINE, *Soc.* **89**, 936). Bildet leicht übersättigte Lösungen.

Rechtsdrehende β-Brom-α-oxy-propionsäure, d-β-Brom-milchsäure $C_3H_5O_3Br = CH_2Br\cdot CH(OH)\cdot CO_2H$. Zur Konfiguration vgl. FREUDENBERG, *B.* **47**, 2027. — *B.* Durch Einw. von Brom und Stickoxyd auf l-Isoserin (Syst. No. 376) in bromwasserstoffsaurer Lösung (F., *B.* **47**, 2033). dl-β-Brom-milchsäure (S. 112) gibt mit Morphin das Morphinsalz

[1]) Über Zusammensetzung und Konstitution des Lactacidogens vgl. die nach dem Literatur-Schlußtermin des Ergänzungswerkes [1. I. 1920] veröffentlichten Arbeiten von EMBDEN, LAQUER (*H.* **113**, 1) und EMBDEN, ZIMMERMANN (*H.* **141**, 225; **167**, 114). Hiernach ist das Lactacidogen nicht, wie ursprünglich angenommen, identisch mit Zymophosphat (Ergw. Bd. I, S. 464), sondern wahrscheinlich ein Hexosemonophosphat.

der l-β-Brom-milchsäure; durch Zusatz von Brucin zum Ätherextrakt der eingeengten Mutterlauge erhält man das Brucinsalz der d-β-Brom-milchsäure (F.). In optisch unreiner Form durch Einw. von Bromwasserstoff auf das Kaliumsalz der l-Glycidsäure (Syst. No. 2572) (ABDERHALDEN, EICHWALD, *B.* **48**, 114, 116). — Prismen und Platten (aus Äther und CCl_4); schmilzt nach vorherigem Erweichen bei 80° (F.). $[\alpha]_D^{18}$: +2,01° (in Wasser; p = 10) (F.), +4,73° (in Alkohol; p = 10) (A., EI.). — Gibt bei der Reduktion mit Natriumamalgam und verd. Schwefelsäure d-Milchsäure (F.). Liefert mit alkoh. Kalilauge unter Kühlung l-Glycidsäure (A., EI.). — Brucinsalz. Prismen (F.).

b) ***In freiem Zustande linksdrehende α-Oxy-propionsäure, l-α-Oxy-propionsäure, l-Milchsäure***[1]) $C_3H_6O_3 = CH_3\cdot CH(OH)\cdot CO_2H$ (*S. 266*). *B.* Aus Milch durch verschiedene Stämme der Bacillus bulgaricus-Gruppe (WHITE, AVERY, *C. Bakt. Parasitenk.* II **25** [1910], 161; CURRIE, *J. biol. Chem.* **10**, 201). Aus Glucose durch den Pilz Rhizopus chinensis (SAITO, *C.* **1911** I, 1372). Aus Methylglyoxal durch Einw. von Hefemacerationssaft (NEUBERG, *Bio. Z.* **51**, 506) oder von tierischem Organbrei oder Organextrakt oder bei der künstlichen Durchblutung der überlebenden Hundeleber (N., *Bio. Z.* **49**, 505; **51**, 503; DAKIN, DUDLEY, *J. biol. Chem.* **14**, 157, 423; **15**, 140; LEVENE, MEYER, *J. biol. Chem.* **14**, 553). Aus Glycerinaldehyd oder Dioxyaceton durch Einw. von roten Blutkörperchen (EMBDEN, BALDES, SCHMITZ, *Bio. Z.* **45**, 108; LOEB, *Bio. Z.* **50**, 453) oder von lackfarbenem Blut (GRIESBACH, *Bio. Z.* **50**, 457), sowie aus Glycerinaldehyd bei der künstlichen Durchblutung einer glykogenarmen Hundeleber (E., B., SCH.). — Zur Darstellung des Zinkammoniumsalzes durch spontane Krystallisation von inaktivem Zinkammoniumlactat (PURDIE, *Soc.* **63**, 1144) vgl. noch VOLK, *B.* **45**, 3745. Zur Darstellung durch Spaltung von inaktiver Milchsäure mit Morphin (IRVINE, *Soc.* **89**, 935) vgl. PATTERSON, FORSYTH, *Soc.* **103**, 2263. — $[\alpha]_{5461}^{15}$: —2,2°; $[\alpha]_{5461}^{52}$: ±0,0°; $[\alpha]_{5461}^{70}$: +0,7° (in Wasser; p = 11) (CLOUGH, *Soc.* **113**, 551). Einfluß von Ammoniummolybdat auf die Drehung wäßr. Lösungen: HERZOG, SLANSKY, *H.* **73**, 242. — Geschwindigkeit der Racemisierung in alkal. Lösung: H., S.; vgl. JUNGFLEISCH, *C. r.* **139**, 203. l-Milchsäure gibt mit Thionylchlorid bei 85—100° hauptsächlich rechtsdrehendes Chlorsulfinylmilchsäurechlorid (S. 102), bei 105—115° rechtsdrehendes α-Chlor-propionylchlorid, rechtsdrehendes [α-Chlor-propionyl]-milchsäurechlorid (S. 102) und eine stark rechtsdrehende Verbindung vom Kp_{15}: 130° (rechtsdrehendes Lactylmilchsäurechlorid?) (FRANKLAND, GARNER, *Soc.* **105**, 1109). — Verhalten im Kaninchen-Organismus: PARNAS, *Bio. Z.* **38**, 53.

$Cu(C_3H_5O_3)_2 + H_2O$. Grünblaue Krystalle (aus Alkohol) (VOLK, *B.* **45**, 3746). Rotationsdispersion: V. — $Zn(C_3H_5O_3)_2 + 2H_2O$. $[\alpha]_D^{20}$: +7,70° (in Wasser; c [auf wasserfreies Salz berechnet] = 3,5) (PHELPS, PALMER, *Am. Soc.* **39**, 138). — $Zn(C_3H_5O_3)_2 + NH_4C_3H_5O_3 + 2H_2O$. Prismen (aus verd. Ammoniak). $[\alpha]_D^{18}$: +6,05° (in Wasser; c = 8) (V., *B.* **45**, 3745); $[\alpha]_D^{17,3}$: +10,10° (in 4n-wäßrigem Ammoniak; c = 8) (PATTERSON, FORSYTH, *Soc.* **103**, 2266). Rotationsdispersion: V. — $Co(C_3H_5O_3)_2 + 2H_2O$. Hellrotes Krystallpulver. Ziemlich schwer löslich in Wasser (V.). Rotationsdispersion: V. — $Ni(C_3H_5O_3)_2 + 4H_2O$. Hellgrünes Krystallpulver. Leicht löslich in Wasser (V.). Verliert über konz. Schwefelsäure 2 Mol H_2O. Rotationsdispersion: V. — Chininsalz. Nach JUNGFLEISCH (*C. r.* **139**, 58) wasserhaltige Nadeln (aus Wasser). Nach PHELPS, PALMER (*Am. Soc.* **39**, 140) hexagonale (?) Krystalle (aus Essigester). F: 171°. Löslichkeit in CCl_4 1:21000, in kaltem Essigester 1:500 (PH., P.). — Morphinsalz. Wasserfreie Krystalle (aus verd. Alkohol). $[\alpha]_D^{20}$: —91,8° (in Wasser; p = 5) (IRVINE, *Soc.* **89**, 936).

Rechtsdrehende [α-Chlor-propionyl]-milchsäure $C_6H_9O_4Cl = CH_3\cdot CHCl\cdot CO\cdot O\cdot CH(CH_3)\cdot CO_2H$. *B.* Aus dem Chlorid (S. 102) und Sodalösung (FRANKLAND, GARNER, *Soc.* **105**, 1112). — Krystalle (aus Petroläther). F: 48—50°. α_D^{55}: +4,04° (l = 10 cm).

Rechtsdrehender α-Oxy-propionsäuremethylester, Methyl-l-lactat, l-Milchsäuremethylester $C_4H_8O_3 = CH_3\cdot CH(OH)\cdot CO_2\cdot CH_3$. Kp_{13}: 40°; Kp_{16}: 48° (PATTERSON, FORSYTH, *Soc.* **103**, 2266). D^{15}: 1,097; D^{20}: 1,093 (CLOUGH, *Soc.* **113**, 552); Dichten zwischen —75,0° (1,2042) und +125,0° (0,9725): P., F. $[\alpha]_D^{16,7}$: +8,10° (P., F.); $[\alpha]_D^{15}$: +7,26°; $[\alpha]_D^{20}$: +7,46° (CL.); Drehung zwischen —75,0° und +125,0°: P., F.; Rotationsdispersion bei 15° und 20°: CL. Dichte von Lösungen in Wasser bei 20°: CL.; von Lösungen in Nitrobenzol und Tetrachloräthan bei verschiedenen Temperaturen: P., F. Drehungsvermögen von Lösungen in Wasser bei verschiedenen Wellenlängen: CL., *Soc.* **113**, 552; von Lösungen in Nitrobenzol und Tetrachloräthan bei verschiedenen Temperaturen: P., F. $[\alpha]_{5461}^{15}$: +5,4° (in Methanol; c = 10) (CL., *Soc.* **113**, 531); Einfluß von NaBr auf das Drehungsvermögen in Methanol: CL., *Soc.* **113**, 531. — $4C_4H_8O_3 + CaCl_2$. Krystallinisch (CL., *Soc.* **113**, 530).

Rechtsdrehender α-Methoxy-propionsäuremethylester $C_5H_{10}O_3 = CH_3\cdot CH(O\cdot CH_3)\cdot CO_2\cdot CH_3$. Kp_{760}: 130—131°; Kp_{18}: 40° (PATTERSON, FORSYTH, *Soc.* **103**, 2268). $D^{16,4}$: 0,9986. $[\alpha]_D^{16,4}$: +97,16°. Dichte und Drehungsvermögen zwischen —16,6° (D: 1,0361; $[\alpha]_D$: +103,3°)

[1]) Vgl. S. 99 Anm.

und 130,0° (D: 0,8685; $[\alpha]_D$: +84,16°), sowie Dichte und Drehungsvermögen von Lösungen in Nitrobenzol und Tetrachloräthan bei verschiedenen Temperaturen: P., F.

Rechtsdrehender α-Acetoxy-propionsäuremethylester $C_6H_{10}O_4 = CH_3\cdot CH(O\cdot CO\cdot CH_3)\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Aus rechtsdrehendem α-Oxy-propionsäuremethylester und Acetanhydrid (PATTERSON, FORSYTH, *Soc.* **103**, 2267). — Kp: 171—172°; Kp_{13}: 68—70°. $D^{19,8}$: 1,0885. $[\alpha]_D^{19,8}$: +54,28°. Dichte und Drehungsvermögen zwischen —7,4° (D: 1,1199; $[\alpha]_D$: +54,26°) und 141,0° (D: 0,9500; $[\alpha]_D$: +54,08°), sowie Dichte und Drehungsvermögen von Lösungen in Nitrobenzol und Tetrachloräthan bei verschiedenen Temperaturen: P., F.

Rechtsdrehender α-Oxy-propionsäureäthylester, Äthyl-l-lactat, l-Milchsäureäthylester $C_5H_{10}O_3 = CH_3\cdot CH(OH)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ *(S. 267)*. Gibt mit einem großen Überschuß an Thionylchlorid rechtsdrehenden Chlorsulfinylmilchsäureäthylester, mit weniger Thionylchlorid außerdem rechtsdrehenden Thionylmilchsäureäthylester (FRANKLAND, GARNER, *Soc.* **105**, 1112).

Rechtsdrehender Thionylmilchsäureäthylester $C_{10}H_{18}O_7S = SO[O\cdot CH(CH_3)\cdot CO_2\cdot C_2H_5]_2$. *B.* Neben rechtsdrehendem Chlorsulfinylmilchsäureäthylester bei der Einw. von Thionylchlorid auf l-Milchsäureäthylester (FRANKLAND, GARNER, *Soc.* **105**, 1113). Aus rechtsdrehendem Chlorsulfinylmilchsäureäthylester und l-Milchsäureäthylester (F., G.). — Kp_{13}: 165—167°. α_D^{15}: +42,64° (l = 10 cm). — Gibt mit Thionylchlorid rechtsdrehenden Chlorsulfinylmilchsäureäthylester.

Rechtsdrehender Chlorsulfinylmilchsäureäthylester $C_5H_9O_4ClS = CH_3\cdot CH(O\cdot SOCl)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus überschüssigem Thionylchlorid und l-Milchsäureäthylester (FRANKLAND, GARNER, *Soc.* **105**, 1112). — Kp_{12}: 96,5—97°. α_D^{16}: +77,62° (l = 10 cm). — Wird durch Wasser zersetzt. Gibt beim Erhitzen mit Pyridinhydrochlorid oder Anilinhydrochlorid linksdrehenden α-Chlor-propionsäureäthylester.

Rechtsdrehendes [α-Chlor-propionyl]-milchsäurechlorid $C_6H_8O_3Cl_2 = CH_3\cdot CHCl\cdot CO\cdot O\cdot CH(CH_3)\cdot COCl$. *B.* Beim Erhitzen von Thionylchlorid mit l-Milchsäure auf 105—115° (FRANKLAND, GARNER, *Soc.* **105**, 1111). — Kp_{13}: 93—94°. α_D: +3,60° (l = 10 cm).

Rechtsdrehendes Chlorsulfinylmilchsäurechlorid $C_3H_4O_3Cl_2S = CH_3\cdot CH(O\cdot SOCl)\cdot COCl$. *B.* Beim Erhitzen von l-Milchsäure mit Thionylchlorid auf 85—100° (FRANKLAND, GARNER, *Soc.* **105**, 1109). — Durchdringend riechende Flüssigkeit. Kp_{15}: 72,5°. α_D: +42° (l = 10 cm). — Raucht an der Luft. Wird durch Wasser leicht zersetzt. Zersetzt sich unterhalb 100° langsam. Geht bei 125° in rechtsdrehendes α-Chlor-propionylchlorid über.

Linksdrehende β-Brom-α-oxy-propionsäure, l-β-Brom-milchsäure $C_3H_5O_3Br = CH_2Br\cdot CH(OH)\cdot CO_2H$. *B.* Aus dl-β-Brom-milchsäure (S. 112) durch Spaltung mit Morphin (FREUDENBERG, *B.* **47**, 2035). In teilweise racemisiertem Zustand bei der Oxydation des d-Epibromhydrins (Syst. No. 2362) mit 38%iger Salpetersäure (ABDERHALDEN, EICHWALD, *B.* **48**, 115). — Schmilzt nach vorherigem Erweichen bei 80° (F.). $[\alpha]_D^{18}$: —1,91° (in Wasser; p = 10) (F.), —4,91° (in Alkohol; p = 11) (A., EI.). — Liefert mit alkoh. Kalilauge d-Glycidsäure (Syst. No. 2572) (A., EI.). — Morphinsalz. Mikroskopische Platten (F.).

c) ***Inaktive α-Oxy-propionsäure, dl-Milchsäure,*** meist als ***Milchsäure*** schlechthin bezeichnet. $C_3H_6O_3 = CH_3\cdot CH(OH)\cdot CO_2H$ *(S. 268)*.

Vorkommen und Bildung [1]**.**

Vorkommen und biochemische Bildung. Milchsäure findet sich im Mutterkorn (ENGELAND, KUTSCHER, *C.* **1910** II, 1762). In geringer Menge im Hefemacerationssaft (OPPENHEIMER, *H.* **89**, 54). Im Bienenhonig (HEIDUSCHKA, *P. C. H.* **52**, 1052). In Obstweinen (SEILER, *C.* **1914** I, 1452; BARAGIOLA, *C.* **1916** II, 1178; **1919** II, 927; HARTMANN, TOLMAN, *C.* **1918** I, 1095). In lange aufbewahrtem Fleischextrakt (SALKOWSKI, *H.* **63**, 237; **69**, 471). Neben d-Milchsäure im Harn von Kaninchen, denen Brenztraubensäure injiziert wurde (MAYER, *Bio. Z.* **40**, 441; **55**, 3). — Eine Milchsäure von unbekanntem optischem Verhalten findet sich im Saft der Sisalpflanze (MC GEORGE, *Am. Soc.* **34**, 1625).

Literatur über die Milchsäuregärung: C. OPPENHEIMER, Die Fermente und ihre Wirkungen, 5. Aufl. [Leipzig 1925—26], S. 1588; C. NEUBERG in C. OPPENHEIMER, Handbuch der Biochemie des Menschen und der Tiere, 2. Aufl., Bd. II [Jena 1925], S. 476; F. CZAPEK, Biochemie der Pflanzen, 2. Aufl., Bd. I [Jena 1913], S. 338. Vgl. auch die S. 103 zitierte Literatur über Milchsäure-Fabrikation. Die wichtigsten Milchsäure-Bakterien sind von HERZOG in F. ULLMANNS Enzyklopädie der technischen Chemie, Bd. VIII [Berlin-Wien 1920], S. 288 zusammengestellt. Verlauf der Milchsäuregärung unter verschiedenen Bedingungen: GRIMM, *C.* **1912** I, 511; MAKRINOW, *C.* **1913** II, 168; RICHET, *C. r.* **161**, 264; *C.* **1917** II, 819; RI.,

---

[1]) Bei allen biochemischen, angeblich nichtbakteriellen Bildungsweisen von Milchsäure ist die Schwierigkeit des Ausschlusses von milchsäurebildenden Bakterien in Betracht zu ziehen; vgl. dazu NEUBERG, KERB, *Bio. Z.* **62**, 492; **71**, 249; VAN NIEL, VISSER'T HOOFT, *B.* **58**, 1606.

H. Cardot, *C. r.* **163**, 954; Ch. Cardot, H. Cardot, *C. r.* **165**, 272; van Slyke, Bosworth, *J. biol. Chem.* **24**, 191; Euler, Svanberg, *H.* **100**, 148; **102**, 176; Sv., *C.* **1919** I, 964; van Dam, *Bio. Z.* **87**, 107. Bei der Vergärung von Milch oder Lactose zu Milchsäure durch das Yoghurtferment (Bacillus bulgaricus) (White, Avery, *C. Bakt. Parasitenk.* Abt. II, **25** [1910], 161; Currie, *J. biol. Chem.* **10**, 201; Ducháček, *Bio. Z.* **70**, 285; **82**, 43; Quagliariello, Ventura, *R. A. L.* [5] **25** I, 751, 793) bilden einige Bakterienstämme opt.-akt. Milchsäuren (Wh., A.; Cu.; Du., *Bio. Z.* **82**, 43). dl-Milchsäure entsteht auch aus Glucose, Galaktose und Mannose durch die Einw. des Yoghurtferments (Du.). Über die durch Mikroorganismen des Yoghurt bedingte Milchsäuregärung vgl. ferner Effront, *C. r.* **151**, 1008; **152**, 463; Bertrand, *C. r.* **151**, 1161; Du., *C. r.* **157**, 1095. Das Yoghurtferment führt Lactobionsäure (in Form des Calciumsalzes) in Gegenwart von Lactose in Milchsäure über; aus Gluconsäure und Maltobionsäure entsteht unter denselben Bedingungen keine Milchsäure (Bertrand, Veillon, *C. r.* **152**, 332). Die Milchsäuregärung hat praktische Bedeutung bei der Bereitung von Kefir und Kumys (Rubinsky, *C.* **1910** II, 1628; Ginzberg, *Bio. Z.* **30**, 1, 25) und von Kwaß (H. Fischer, *C.* **1917** II, 695), bei der Fermentation der Kaffeebeeren (Gorter, *A.* **372**, 244), beim Einsäuern (Silage) von Rübenschnitzeln und Grünfutter (Zaitschek, *C.* **1913** I, 1311; Gorini, *C.* **1914** II, 948; Neidig, *Am. Soc.* **36**, 2403; Völtz, *C.* **1919** IV, 1110) und bei der Konservierung von Kartoffeln (Ver. d. Spiritus-Fabrikanten in Deutschland, D.R.P. 286106, 286107, 291307, 291308; *C.* **1915** II, 514; **1919** II, 767).

Milchsäure entsteht neben anderen Produkten aus Glycerin durch Bacillus lactis aerogenes (Harden, Norris, *C.* **1912** I, 2051). Neben Essigsäure bei der Vergärung von Xylose durch verschiedene Bakterien (Fred, Peterson, Davenport, *J. biol. Chem.* **39**, 347). Aus Mannit oder Glucose durch Bacillus cloacae Jordan (Thompson, *C.* **1912** I, 1045). Aus Glucose durch Bac. aminophilus intestinalis (Berthelot, Bertrand, *C. r.* **154**, 1826) und durch Varietäten des Bac. coli communis (Harden, Penfold, *C.* **1912** II, 1302). Über die bakterielle Bildung aus Äpfelsäure im Wein und den Milchsäuregehalt des Weins vgl. Seifert, Haid, *C.* **1909** II, 2051; **1910** II, 251; Ripper, *C.* **1911** I, 341; Becker, *C.* **1912** II, 1486; **1914** I, 2011; Baragiola, Godet, *C.* **1912** II, 1851; Bar., *C.* **1916** II, 1178; **1919** II, 927; Bar., Kléber, *C.* **1917** II, 117; Bar., Schuppli, *Helv.* **2**, 173; Omeis, *C.* **1914** I, 1451; Seiler, *C.* **1914** I, 1452; Mensio, Canina, *C.* **1914** II, 258; Hartmann, Tolman, *C.* **1918** I, 1095; de Astis, *C.* **1919** II, 359; sowie *Hptw. Bd. III, S. 419*. Über bakterielle Milchsäurebildung vgl. ferner Okuda, *C.* **1912** I, 743; Osterwalder, *C.* **1913** I, 2060. Milchsäure entsteht aus Methylglyoxal durch obergärige Hefe (Neuberg, *Bio. Z.* **51**, 505). Aus Glycerinaldehyd und (in geringerer Menge) aus Dioxyaceton und Glucose durch Hefemacerationssaft (Oppenheimer, *H.* **89**, 54; **93**, 262; **94**, 78; vgl. Neuberg, Kerb, *Bio. Z.* **62**, 489; **71**, 249). Aus Äpfelsäure durch Einw. von Trockenhefe (Lebedew, Ж. **48**, 730; *C.* **1923** I, 1598). Die Annahme, daß Milchsäure als Zwischenstufe bei der alkoh. Gärung auftritt, ist neuerdings wieder von Palladin befürwortet worden (Palladin, Lowtschinowskaja, *Bio. Z.* **65**, 137; P., Sabinin, Low., *Bl. Acad. Imp. Petrograd* [6] **9** [1915], 701; *C.* **1925** I, 2015; P., S., *Bl. Acad. Imp. Petrograd* [6] **10** [1916], 193; *C.* **1925** I, 2314; *Biochem. J.* **10**, 184); sie findet aber jetzt wohl keine Anhänger mehr (vgl. dagegen namentlich Buchner, Meisenheimer, *B.* **43**, 1773; Lebedew, *Biochem. J.* **11**, 189; A. Harden, Alcoholic Fermentation 3. Aufl. [London 1923], S. 90; C. Neuberg in C. Oppenheimer, Handbuch der Biochemie, 2. Aufl., Bd. II [Jena 1925], S. 459). Ein Enzym aus Lupinensamen bildet Milchsäure aus Stärke, Glykogen, Maltose, Saccharose, Lactose, Glucose und Galaktose (Mufnk, *L. V. St.* **85**, 396). — dl-Milchsäure entsteht neben l-Milchsäure aus dl-Glycerinaldehyd oder Dioxyaceton durch Einw. roter Blutkörperchen (Embden, Baldes, Schmitz, *Bio. Z.* **45**, 108; Loeb, *Bio. Z.* **50**, 453) oder von lackfarbenem Blut (Griesbach, *Bio. Z.* **50**, 457). Aus dl-Glycerinaldehyd bei der künstlichen Durchblutung einer glykogenarmen Hundeleber (E., B., Sch.). Neben d-Milchsäure bei der Autolyse einer normalen Hundeleber (Saiki, *J. biol. Chem.* **7**, 17).

Chemische Bildungsweisen. Milchsäure entsteht bei der Einw. von Alkalien auf Kohlenhydrate, so aus d-Glucose, Glycerinaldehyd oder Dioxyaceton mit 1 n-Natronlauge bei 37° (Oppenheimer, *Bio. Z.* **45**, 137), aus l-Arabinose, l-Xylose, d-Galaktose, d-Glucose, d-Mannose und d-Fructose mit 8 n-Natronlauge bei Wasserbadtemperatur (Nef, *A.* **376**, 12, 42, 52, 89). Aus d-Glucose und d-Galaktose mit 1 n-Bariumhydroxyd bei 60° (Upson, *Am.* **45**, 459, 472). In geringer Menge bei Einw. einer verdünnten alkalischen $KMnO_4$-Lösung auf Propionsäure bei 100° (Przewalski, Ж. **45**, 902; *J. pr.* [2] **88**, 501). Geschwindigkeit der Bildung aus α-Chlor- und α-Brom-propionsäure und ihren Natriumsalzen durch Wasser und durch $AgNO_3$-Lösung: Senter, *Soc.* **95**, 1827; **97**, 347; Senter, Porter, *Soc.* **99**, 1049; Simpson, *Am. Soc.* **40**, 678. Kinetik der Bildung aus Lactid in wäßriger und salzsaurer Lösung: Johansson, Sebelius, *B.* **52**, 749.

Darstellung.

Übersichten über die Fabrikation der technischen Milchsäure geben W. Henneberg im Ergänzungswerk zu Muspratts Enzyklopädischem Handbuch der technischen Chemie

Bd. IV [Braunschweig 1922], S. 648; und in F. ULLMANNS Enzyklopädie der technischen Chemie, Bd. VIII [Berlin-Wien 1920], S. 129; W. KLAPPROTH in R. O. HERZOG, Chemische Technologie der organischen Verbindungen, 2. Aufl. [Heidelberg 1927], S. 497; HOFFMANN, *Ch. Z.* **39**, 525. — Darstellung durch Vergärung von Glucose mit Bacillus Delbrücki, Bac. acidi lactici und Bac. bulgaricus: FRIEDBERGER, D.R.P. 256561, 258050; *C.* **1913** I, 864, 1314. Gewinnung durch Vergärung von Saturationsschlamm der Zuckerfabrikation: STANĚK, *C.* **1918** II, 776. — Reindarstellung von Milchsäure aus dem technischen Produkt durch Destillation im Luftstrom: Chem. Fabr. Flörsheim, D.R.P. 221786, 224664; *C.* **1910** I, 1905; II, 698; *Frdl.* **9**, 1177, 1178. Man erwärmt technische Milchsäure unter Durchleiten eines indifferenten Gasstroms ca. 8 Stdn. mit Knochenkohle, konzentriert das Filtrat im Vakuum, versetzt zur Entfernung des Dextrins mit absol. Alkohol und destilliert aus dem Filtrat den Alkohol ab (LANDAU, D.R.P. 294726; *C.* **1916** II, 861; *Frdl.* **12**, 904). Zur Entfernung von Lactid kocht man käufliche Milchsäure 12 Stdn. mit dem gleichen Gewicht Wasser und dampft erst bei Gebrauch die erforderliche Menge der Lösung rasch bei einer 60° nicht übersteigenden Temperatur unter möglichst starkem Vakuum ein (BLAISE, *Bl.* [4] **15**, 668). Modifikationen der Zersetzung von Calciumlactat mit Schwefelsäure: C. H. BOEHRINGER Sohn, D.R.P. 221112, 222741; *C.* **1910** I, 1660; II, 254; *Frdl.* **10**, 85, 87. Darstellung durch Zersetzung des Kupfersalzes mit Wasserstoff bei 210° und Destillation im Vakuum: ERDMANN, D.R.P. 217846; *C.* **1910** I, 701; *Frdl.* **10**, 92. Darstellung über den Äthylester: PHELPS, PALMER, *Am. Soc.* **39**, 137.

Physikalische Eigenschaften.

Verbrennungswärme bei konstantem Druck: 3615 cal/g (EMERY, BENEDICT, *C.* **1911** II, 1461). Absorption ultravioletter Strahlen in wäßr. Lösung: PIUTTI, *R. A. L.* [5] **22** II, 201; BIELECKI, HENRI, *B.* **46**, 2599. Koagulation von kolloidal gelöster Kieselsäure durch Milchsäure verschiedener Konzentration: HOLMES, *J. phys. Chem.* **22**, 514. Einfluß von Milchsäure auf die Quellung der Gelatine: CHIARI, *Bio. Z.* **33**, 170. Verteilung von Milchsäure zwischen Wasser und Äther: PINNOW, *Fr.* **54**, 330; zwischen verd. Schwefelsäure und Äther: P., *C.* **1916** II, 954; zwischen Wasser oder wäßr. Salzlösungen und Äther, Essigester und Isoamylalkohol: OHLSSON, *Skand. Arch. Physiol.* **33**, 233; *C.* **1916** II, 172. Milchsäure löst geringe Mengen TeO_2 (HAGEMAN, *Am. Soc.* **41**, 344). Lösungsvermögen für Helianthin: DEHN, *Am. Soc.* **39**, 1378. Gefrierpunkte von wäßr. Lösungen: KENDALL, BOOGE, ANDREWS, *Am. Soc.* **39**, 2316; von Lösungen in Benzol-Alkohol-Gemischen: ROZSA, *Z. El. Ch.* **17**, 936. Zur Flüchtigkeit von Milchsäure mit Wasserdampf vgl. WELDE, *Bio. Z.* **28**, 508; WINDISCH, ROETTGEN, *C.* **1911** II, 992; DOX, NEIDIG, *Am. Soc.* **35**, 91; HART, WILLAMAN, *Am. Soc.* **35**, 919; DAPPER, *Bio. Z.* **51**, 400; MEISSNER, *Bio. Z.* **68**, 177. Diffusion in Methanol: THOVERT, *C. r.* **150**, 270; *Ann. Physique* [9] **2**, 418. Wärmetönung beim Vermischen mit Essigsäure und spezif. Wärme des entstandenen Gemisches: KREMANN, MEINGAST, GUGL, *M.* **35**, 1310, 1321. Dichte und Refraktion eines Gemisches mit Molybdänsäure und Wasser: RIMBACH, WINTGEN, *Ph. Ch.* **74**, 247. Elektrische Leitfähigkeit wäßr. Lösungen bei 25°: BÖESEKEN, HANSEN, BERTRAM, *R.* **35**, 315. Dissoziationskonstante k: $1,38 \times 10^{-4}$ (BÖ., H., BE.). Beeinflussung der elektrischen Leitfähigkeit durch Borsäure: BÖ., H., BE.; BÖ., KALSHOVEN, *R.* **37**, 140. Konduktometrische Titration: CALCAGNI, *R. A. L.* [5] **19** II, 290; C., BERNARDINI, *R. A. L.* [5] **20** II, 264; *G.* **43** I, 5; VAN SUCHTELEN, ITANO, *Am. Soc.* **36**, 1796. Potentiometrische Titration in Gegenwart von HCl: MICHAELIS, *Bio. Z.* **79**, 8; VAN SLYKE, BAKER, *J. biol. Chem.* **35**, 157. Potentialdifferenz an der Grenze wäßr. Lösungen gegen KCl-Lösungen: ROHONYI, *Bio. Z.* **66**, 252. Zerstäubungs-Elektrizität von wäßr. und alkoh. Lösungen: CHRISTIANSEN, *Ann. Phys.* [4] **40**, 135. — Einfluß von Milchsäure auf Reaktionsgeschwindigkeiten: WINTGEN, *Z. anorg. Ch.* **74**, 285; COLIN, SÉNÉCHAL, *C. r.* **153**, 282; PURGOTTI, *G.* **48** II, 60.

Chemisches Verhalten.

Zur Spaltung in die opt.-akt. Komponenten mit Hilfe von Morphin (IRVINE, *Soc.* **89**, 935) vgl. PATTERSON, FORSYTH, *Soc.* **103**, 2263. {Erhitzt man Milchsäure... unter 25 mm Druck auf 90—100° ... (JUNGFLEISCH, GODCHOT, *C. r.* **140**, 502}; vgl. NEF, *A.* **403**, 319). Milchsäure geht beim allmählichen Erhitzen im Vakuum auf 200° in eine hochmolekulare feste Masse über, die bei der Destillation in Gegenwart von wenig ZnO bei 200—220° im Vakuum in sehr guter Ausbeute Lactid liefert (Chem. Werke BYK, D.R.P. 267826; *C.* **1914** I, 200; *Frdl.* **11**, 90). In Wasser gelöste Milchsäure bleibt unverändert, wenn sie in einem Quarzgefäß dem Sonnenlicht ausgesetzt wird (NEUBERG, *Bio. Z.* **39**, 163; vgl. BOLIN, *Ph. Ch.* **87**, 498). Im ultravioletten Licht der Quarz-Quecksilberlampe zerfällt reine oder in Wasser gelöste Milchsäure hauptsächlich unter Bildung von Äthylalkohol und CO_2 (EULER, *H.* **71**, 311; EU., LINDBERG, *Bio. Z.* **39**, 416; LANDAU, *C. r.* **152**, 1308; SCHANZ, *Pflügers Arch. Physiol.* **170** [1918], 652; vgl. BERTHELOT, GAUDECHON, *C. r.* **152**, 264); daneben entstehen CO (EU., LI.; LA.; B., G.), Wasserstoff (EU., LI.; B., G.), Methan (B., G.; SCH.), Spuren von Brenztraubensäure (LA.) und ein Produkt, das Aldehydreaktionen zeigt (LA.; vgl. indessen

Eu., Li.). Nach Baudisch (*Bio. Z.* **103**, 59) entstehen bei ultravioletter Belichtung von wäßr. Milchsäurelösung Acetaldehyd, CO_2 und Wasserstoff. Geschwindigkeit der CO_2-Bildung im ultravioletten Licht bei 30° und 75° bei Abwesenheit und Gegenwart von $Fe_2(SO_4)_3$: Euler, Ryd, *Bio. Z.* **51**, 99. Calciumlactat entwickelt im ultravioletten Licht ein aus 32% CO_2, 9% CO, 29% Methan und 30% Wasserstoff bestehendes Gas (Berthelot, Gaudechon, *C. r.* **151**, 480). — Milchsäure gibt mit Sauerstoff bei kurzer Einw. des Sonnenlichts Acetaldehyd, CO_2 und Brenztraubensäure (Ganassini, *C.* **1910** I, 729), bei langer Einw. des Sonnenlichts Acetaldehyd, CO_2 und Essigsäure (Ciamician, Silber, *B.* **46**, 1558; *R. A. L.* [5] **22** I, 540). Milchsäure reagiert in wäßr. Lösung im Licht mit Uranylsulfat unter Bildung von Acetaldehyd, CO_2 und Uranosulfat; bei Gegenwart von Sauerstoff wirkt Uranylsulfat als Sauerstoffüberträger; Geschwindigkeit dieser Reaktionen unter verschiedenen Bedingungen: Bolin, *Ph. Ch.* **87**, 490. Die photochemische Oxydation der Milchsäure zu Acetaldehyd und CO_2 wird auch durch Ferrisalze (Euler, Ryd, *Bio. Z.* **51**, 102; Bolin, *Ph. Ch.* **87**, 490, 505; vgl. Neuberg, *Bio. Z.* **29**, 283; N., Schewket, *Bio. Z.* **44**, 500; Benrath, *A.* **382**, 226; *Ph. Ch.* **74**, 121) und durch Benzophenon (Cohen, *C.* **1916** II, 480) bewirkt; vgl. indessen Schanz, *Pflügers Arch. Physiol.* **170** [1918], 652. Kohlensäure-Bildung bei der Einw. von Luftsauerstoff unter Belichtung in Gegenwart von $FeSO_4$, $Fe_2(SO_4)_3$, $MnSO_4$, Uranylsulfat und Anthracen-Derivaten: Neuberg, Peterson, *Bio. Z.* **67**, 68. Bei der Oxydation von Milchsäure mit Bromwasser im Sonnenlicht entsteht Brenztraubensäure (Ciusa, Piergallini, *R. A. L.* [5] **23** I, 821; *G.* **45** I, 59). Milchsäure liefert in wäßr. Lösung beim Schütteln mit Palladiumschwarz Brenztraubensäure; bei gleichzeitiger Einw. von Sauerstoff erhält man außerdem CO_2 und Essigsäure (Wieland, *B.* **46**, 3332). Gibt bei der Destillation mit H_2O_2 fast quantitativ Essigsäure und CO_2, daneben entstehen geringe Mengen Äthylalkohol und Acetaldehyd; Natriumlactat wird durch H_2O_2 nur langsam und unvollständig oxydiert (Effront, *C. r.* **154**, 1296). Bei der Destillation von Ammoniumlactat mit H_2O_2 entstehen Ameisensäure, Essigsäure, Acetaldehyd und CO_2 (Dakin, *J. biol. Chem.* **4**, 96). Bei der Oxydation von Milchsäure mit H_2O_2 in alkal. Lösung entsteht nach Heimrod, Levene (*Bio. Z.* **29**, 56) Ameisensäure. Milchsäure liefert mit $NaClO_3$ in Gegenwart von OsO_4 in Wasser Acetaldehyd, CO_2 und etwas Oxalsäure (Hofmann, Ehrhart, Schneider, *B.* **46**, 1668). Gibt in Barytwasser mit Kupferhydroxyd bei 63° in Sauerstoff-Atmosphäre Kohlensäure (Traube, *B.* **44**, 3144). Liefert mit 3 Mol Ag_2O in wäßr. Lösung bei 100° CO_2 und Silberacetat (Nef, *A.* **335**, 276). Färbt sich mit Manganioxydhydrat braun; beim Erwärmen entsteht Acetaldehyd (Böeseken, Verkade, *C.* **1917** I, 849). Bei der Oxydation von Milchsäure mit warmer alkal. $KMnO_4$-Lösung nach Denis (*Am.* **38**, 576) treten außer Oxalsäure und CO_2 auch geringe Mengen Essigsäure auf (Evans, Witzemann, *Am. Soc.* **34**, 1096). — Über die Bildung von Formaldehyd und Acetaldehyd bei der Einw. von konz. Schwefelsäure auf Milchsäure vgl. Fearon, *Biochem. J.* **12**, 179; *C.* **1919** I, 369. Milchsäure liefert beim Erhitzen mit Natronkalk unter vermindertem Druck Aceton und Mesityloxyd (Carpenter, *Chem. N.* **109**, 5). — Gibt mit einem Gemisch von Ameisensäure und Acetanhydrid bei —20° α-Formyloxy-propionsäure (S. 108) (Blaise, *Bl.* [4] **15**, 663). Über Bildung von Lactylamino-Verbindungen durch Erhitzen von Milchsäure mit aromatischen Aminen in Gegenwart oder unter Ausschluß von Wasser auf 100° vgl. Chem. Fabr. vorm. Goldenberg, Geromont & Co., D.R.P. 70250; *Frdl.* **3**, 911; Elbs, *J. pr.* [2] **83**, 2; Salkowski, *B.* **50**, 637. Milchsäure reagiert mit p-Nitro-phenylhydrazin in Alkohol unter Bildung von Milchsäure-[p-nitro-phenylhydrazid], α-[p-Nitro-phenylhydrazino]-propionsäure, Brenztraubensäure-[p-nitro-phenylhydrazon] und Methylglyoxal-[p-nitro-phenylosazon] (Dakin, Dudley, *J. biol. Chem.* **15**, 130; Da., *Biochem. J.* **10**, 315).

Biochemisches und physiologisches Verhalten.

Entwicklung von CO_2 aus milchsauren Salzen durch lebende Hefe¹) und Aceton-Dauerhefe: Neuberg, Tir, *Bio. Z.* **32**, 325. Milchsäure liefert (frei oder als Salz) mit Trockenhefe in Gegenwart von Methylenblau äquimolekulare Mengen Acetaldehyd und CO_2 (Harden, Norris, *Biochem. J.* **9**, 332; Palladin, Lowtschinowskaja, *Bio. Z.* **65**, 137; P., Sabinin, Low., *Bl. Acad. Imp. Petrograd* [6] **9** [1915], 701; *C.* **1925** I, 2015; P., Sabinin, *Bl. Acad. Imp. Petrograd* [6] **10** [1916], 193; *C.* **1925** I, 2314; *Biochem. J.* **10**, 184; Lebedew, *Biochem. J.* **11**, 189). Über Vergärung durch Hefe in Gegenwart von Brenztraubensäure vgl. Palladin, Sabinin; Lebedew, Ж. **48**, 742; *Biochem. J.* **11**, 190; Oppenheimer, *H.* **93**, 257; in Gegenwart von Zucker: Buchner, Meisenheimer, *B.* **43**, 1775. Zersetzung von Milchsäure durch verschiedene Pilze: Herzog, Ripke, *H.* **73**, 284; H., R., Saladin, *H.* **73**, 290. Milchsäure wird durch eine dem Bac. ithacetosuccinicus P. Frankland ähnliche Mikrobe gleichzeitig zu Essigsäure und Ameisensäure oxydiert und zu Äthylalkohol und CO_2 vergoren, durch Mycoderma aceti in der Hauptsache zu Methylacetylcarbinol oxydiert (Mazé, *C. r.* **156**,

---

¹) Nach dem Literatur-Schlußtermin des Ergänzungswerkes [1. I. 1920] haben Fürth, Lieben (*Bio. Z.* **128**, 144; **132**, 165) gefunden, daß Milchsäure durch Hefe in Gegenwart von Sauerstoff teils assimiliert, teils zu CO_2 verbrannt wird.

1101). Bakterielle Oxydation zu Brenztraubensäure: MAZÉ, *C.* **1919** I, 960. Milchsäure liefert unter der Einw. von Enzymen aus Spinatbrei in Gegenwart von Sauerstoff Acetaldehyd (CIAMICIAN, RAVENNA, *R. A. L.* [5] **27** II, 296; *G.* **50** II, 39; *A. ch.* [9] **12**, 10). Milchsäure hemmt die Vergärung von Glucose durch Hefe (FAUST, *Ch. Z.* **34**, 59; NEUBERG, CZAPSKI, *Bio. Z.* **67**, 53; HÄGGLUND, *Bio. Z.* **69**, 181; vgl. EULER, SVANBERG, *H.* **105**, 217). Über den Einfluß von Milchsäure auf die Tätigkeit von Fermenten vgl. ferner BERTRAND, ROSENBLATT, ROSENBLATT, *C. r.* **153**, 1517; **154**, 838; *Bl.* [4] **11**, 183, 467; BACH, SBARSKY, *Bio. Z.* **34**, 479; WOHLGEMUTH, *Bio. Z.* **39**, 327; SZÁNTÓ, *Bio. Z.* **43**, 34; VERNON, *Bio. Z.* **51**, 18. Einw. auf das Wachstum von Bakterien: FAUST, *Ch. Z.* **34**, 59; SLATOR, *Soc.* **109**, 2; von Pilzen: KIESEL, *C. r.* **155**, 195; WÖLTJE, *C.* **1918** I, 880; BOAS, LEBERLE, *Bio. Z.* **92**, 173; von höheren Pflanzen: BOKORNY, *Bio. Z.* **36**, 97; auf die Atmung von Pflanzen: ZALESKI, REINHARD, *Bio. Z.* **27**, 470. Physiologische Wirkung bei Säugetieren: FAUST, *Ch. Z.* **34**, 57; SZILI, *C.* **1910** I, 371; PARNAS, *Bio. Z.* **38**, 53; KRETSCHMER, *Bio. Z.* **58**, 404; COHEN, *C.* **1919** III, 1019. Verhalten bei der Durchblutung der überlebenden Leber: EMBDEN, WIRTH, *Bio. Z.* **27**, 18; E., SCHMITZ, *Bio. Z.* **29**, 426; FREISE, *Bio. Z.* **54**, 488; BARRENSCHEEN, *Bio. Z.* **58**, 296; BALDES, SILBERSTEIN, *H.* **100**, 39.

Verwendung.

Therapeutische Anwendung bei Meningitis epidemica: BAMBERGER, *C.* **1916** II, 1181. Über „Kalzan" s. S. 107. Milchsäure wird bei der Herstellung von Limonaden verwendet (HEFFTER, JUCKENACK, FINGER, *C.* **1916** I, 991; vgl. FAUST, *Ch. Z.* **34**, 57). Verwendung von milchsauren Salzen in der Margarine-Fabrikation: LE CLAIRE, D. R. P. 300221, 300222; *C.* **1917** II, 515, 583. Verwendung in der Anilinschwarz-Färberei: EHRENZWEIG, D. R. P. 267628; *C.* **1914** I, 197; *Frdl.* **11**, 751; GRANDMOUGIN, HAVAS, D. R. P. 275845; *C.* **1914** II, 364; *Frdl.* **12**, 536; zur Herstellung haltbarer Leukopräparate aus Indigo und anderen Küpenfarbstoffen: Höchster Farbw., D. R. P. 265832, 265833; *C.* **1913** II, 1629; *Frdl.* **11**, 329, 506. Zur Verwendung in der Gerberei vgl. EBERLE, D. R. P. 222670; *C.* **1910** II, 260; C. H. BOEHRINGER Sohn, D. R. P. 234584, 246650; *C.* **1911** I, 1664; **1912** I, 1742. Starke wäßrige Lösungen des Natrium- und Kaliumsalzes wurden während des Krieges als Glycerinersatzmittel (Perglycerin und Perkaglycerin) verwendet (NEUBERG, REINFURTH, *B.* **53**, 1783; vgl. CANTZLER, SPLITTGERBER, *P. C. H.* **57**, 539; LEWINSOHN, *C.* **1916** II, 159, 514; FALKE, D. R. P. 298627; *C.* **1917** II, 348; MOSSLER, *C.* **1918** I, 854; PANNWITZ, BEYTHIEN, *C.* **1918** II, 468; *P. C. H.* **59**, 357; STEPHAN, *C.* **1919** II, 35; HELLER, *C.* **1921** II, 770; weitere Literatur s. bei N., R., *B.* **53**, 1786 Anm. 3). Verwendung zur Herstellung harzartiger Massen: ZIMMERMANN, D. R. P. 305775; *C.* **1918** II, 84.

Analytisches.

Nachweis. Das Verfahren von FLETCHER, HOPKINS (*C.* **1907** I, 1442) beruht auf der Bildung von Formaldehyd und Acetaldehyd und ist eine allgemeine Reaktion auf Aldehyde (FEARON, *Biochem. J.* **12**, 179; *C.* **1919** I, 369). Modifikation dieses Verfahrens: PARNAS, *Bio. Z.* **38**, 58. Farbreaktionen der Milchsäure: REICHARD, *P. C. H.* **53**, 51. Nachweis neben Citronensäure durch Extraktion mit Äther und Überführung in das Zinksalz: PINNOW, *Z. Nahr.-Genußm.* **37**, 60; *C.* **1919** IV, 441. Nachweis und Bestimmung neben anderen Säuren durch Veresterung, fraktionierte Destillation, Hydrolyse und Überführung in das Guanidin- oder Chininsalz: PHELPS, PALMER, *Am. Soc.* **39**, 136. Nachweis im Magensaft durch elektrometrische Titration: MICHAELIS, *Bio. Z.* **79**, 32. Nachweis der Milchsäure in Körperflüssigkeiten und Geweben: O. FÜRTH in E. ABDERHALDEN, Handbuch der biologischen Arbeitsmethoden, Abt. I, Teil 6 [Berlin-Wien 1925], S. 745; im Harn: C. NEUBERG, Der Harn [Berlin 1911], S. 250. Nachweis in Leder, Gerbbrühen usw.: LAUFFMANN, *C.* **1915** II, 763, 764.

Prüfung von Milchsäure auf Reinheit: Deutsches Arzneibuch, 6. Ausgabe [Berlin 1926], S. 22; H. RÖTTGER, Lehrbuch der Nahrungsmittelchemie, 5. Aufl. [Leipzig 1926], S. 1689.

Quantitative Bestimmung. Zur Bestimmung durch Zers. mit konz. H_2SO_4 und Messung des entwickelten CO (PARTHEIL, *C.* **1903** I, 98) vgl. MEISSNER, *Bio. Z.* **68**, 175; SCHNEYER, *Bio. Z.* **70**, 294. Die Methode ist für die Bestimmung von Milchsäure im Harn nicht anwendbar (MAYER, *J. biol. Chem.* **32**, 71). — Man versetzt 40 cm^3 der zu untersuchenden Milchsäurelösung mit 45 cm^3 konz. Schwefelsäure, erhitzt im Dampfstrom und bestimmt den entstandenen Acetaldehyd colorimetrisch mit durch SO_2 entfärbter Rosanilinlösung (RYFFEL, *J. of Physiology* **39**, Proc. Physiol. Soc., S. V) oder jodometrisch (ISHIHARA, *Bio. Z.* **50**, 468; vgl. RIPPER, *M.* **21**, 1079). Man oxydiert die Milchsäure in saurer Lösung mit $KMnO_4$ zu Acetaldehyd und bestimmt diesen jodometrisch nach RIPPER (v. FÜRTH, CHARNASS, *Bio. Z.* **26**, 199, 210; DAPPER, *Bio. Z.* **51**, 398) oder durch Einleiten in ammoniakalische Silberlösung und Rücktitration des nicht verbrauchten Silbers (BELLET, *Bl.* [4] **13**, 565). Das Verfahren von JERUSALEM (*C.* **1908** II, 1208) ist fehlerhaft (v. FÜRTH, *Bio. Z.* **24**, 271).

Vgl. auch Bestimmung von Acetaldehyd, Ergw. Bd. I, S. 326. Zur Bestimmung durch Oxydation mit $KMnO_4$ in alkal. Lösung und Titration der entstandenen Oxalsäure nach ULZER, SEIDEL (*M.* **18**, 139) vgl. EVANS, WITZEMANN, *Am. Soc.* **34**, 1103. Bestimmung durch Oxydation mit CrO_3 in schwefelsaurer Lösung und Titration der entstandenen Essigsäure: SZEBERÉNYI, *Fr.* **56**, 505; vgl. SCHUPPLI, *C.* **1919** II, 894; GREY, *Soc.* **105**, 2204. Bestimmung in Form des Guanidin- oder Chininsalzes s. S. 106 unter Nachweis.

Bestimmung neben β-Oxy-buttersäure: MONDSCHEIN, *Bio. Z.* **42**, 99; neben Citronensäure: PINNOW, *Z. Nahr.-Genußm.* **37**, 60; *C.* **1919** IV, 441; neben Brenztraubensäure: CZAPSKI, *Bio. Z.* **71**, 167; neben flüchtigen Fettsäuren: EDELSTEIN, v. CSONKA, *Bio. Z.* **42**, 372.

Zur Bestimmung im Wein nach MÖSLINGER (*C.* **1902** I, 231; **1903** II, 1386) vgl. RIPPER, *C.* **1911** I, 341; ROETTGEN, *C.* **1914** I, 79, 489; **1916** I, 80; **1917** II, 653; KREIS, BARAGIOLA, *C.* **1914** II, 88; BAR., SCHUPPLI, *C.* **1914** II, 511; MENSIO, CANINA, *C.* **1914** II, 258; DE ASTIS, *C.* **1919** II, 359; GASPARINI, *C.* **1915** I, 509. Ausgestaltung des Verfahrens zu einer Mikromethode: RIPPER, WOHACK, *C.* **1919** II, 926. Bestimmung im Wein auf Grund der Löslichkeit des Calciumlactats in Alkohol: LABORDE, *C. r.* **165**, 793. Über die Bestimmung von Milchsäure in Körperflüssigkeiten, tierischen Organen und Ausscheidungen vgl. F. HOPPE-SEYLER, H. THIERFELDER, Handbuch der physiologisch- und pathologisch-chemischen Analyse, 9. Aufl. [Berlin 1924], S. 746, 849, 878; O. FÜRTH, Lehrb. der physiol. und pathol. Chemie Bd. II [Leipzig 1928], S. 326 und die S. 106 zitierte Buchliteratur; vgl. ferner MONDSCHEIN, *Bio. Z.* **42**, 105; BELLET, *Bl.* [4] **13**, 565; ISHIHARA, *Bio. Z.* **50**, 468; DAPPER, *Bio. Z.* **51**, 398; YOSHIKAWA, *H.* **87**, 389; OPPENHEIMER, *H.* **89**, 41; WOLF, *C.* **1914** II, 1072; MEISSNER, *Bio. Z.* **68**, 175; OHLSSON, *C.* **1916** II, 172; MAVER, *J. biol. Chem.* **32**, 71; VAN SLYKE, BAKER, *J. biol. Chem.* **35**, 148.

Bestimmung des Säure- und Anhydridgehaltes von technischer Milchsäure: BESSON, *C.* **1910** I, 1293; **1911** I, 688; *Ch. Z.* **35**, 26, 1209; **36**, 297; KLAPPROTH, *Ch. Z.* **35**, 1026, 1409; ELVOVE, *C.* **1911** I, 928.

Salze der Milchsäure (Lactate).

$NH_4C_3H_5O_3 + C_3H_6O_3$. Zäher Sirup. Kp_{10}: 140—145° (ESCALES, KOEPKE, *J. pr.* [2] **87**, 268; D. R. P. 247240; *C.* **1912** II, 161; *Frdl.* **10**, 83). Geht beim Aufbewahren in ein Gemisch von neutralem Ammoniumlactat und Milchsäure über. — $NH_4C_3H_5O_3$. Krystalle (E., K., *J. pr.* [2] **87**, 269). — $NaC_3H_5O_3$. Viscosität und Oberflächenspannung der 1n-wäßrigen Lösung: SCHRYVER, *Pr. Roy. Soc.* [B] **83**, 110; *C.* **1911** I, 1298. Verwendung von wäßr. Lösungen als Glycerin-Ersatz („Perglycerin") s. S. 106. — $KC_3H_5O_3$. Verwendung von wäßr. Lösungen als Glycerin-Ersatz („Perkaglycerin") s. S. 106. — $AgC_3H_5O_3 + {}^1/_2H_2O$. *Darst.*: KARRER, NÄGELI, WEIDMANN, *Helv.* **2**, 251. — Über Salzbildung von Milchsäure mit Beryllium vgl. CALCAGNI, *R. A. L.* [5] **19** II, 232, 290. — $Mg(C_3H_5O_3)_2 + 3H_2O$. Brechungsindices der Krystalle: BOLLAND, *M.* **31**, 396. — $Ca(C_3H_5O_3)_2 + C_3H_6O_3$. *B.* Aus $Ca(C_3H_5O_3)_2 + 2C_3H_6O_3 + 2H_2O$ durch Behandlung mit kaltem Alkohol oder durch Eindampfen von CaO oder $CaCO_3$ mit der berechneten Menge Milchsäure (Chem. Werke BYK, D. R. P. 271643; *C.* **1914** I, 1317; *Frdl.* **11**, 92). Leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol. — $Ca(C_3H_5O_3)_2 + 5H_2O$. *Darst.*: HILL, COCKING, *C.* **1912** II, 910. Prüfung: Deutsches Arzneibuch, 6. Ausgabe [Berlin 1926], S. 124. — $Ca(C_3H_5O_3)_2 + 2NaC_3H_5O_3 + 4H_2O$ (J. A. WÜLFING, D. R. P. 297761; *C.* **1917** II, 47; *Frdl.* **13**, 1017). Wird unter der Bezeichnung Kalzan therapeutisch verwendet (*C.* **1916** I, 630; LOEW, *C.* **1919** III, 500). — $Zn(C_3H_5O_3)_2 + 3H_2O$. Brechungsindices der Krystalle: BOLLAND, *M.* **31**, 398. — $Zn(C_3H_5O_3)_2 + NH_4C_3H_5O_3 + 3H_2O$. Ist triboluminescent (OSTROMYSSLENSKI, Ж. **42**, 608; *C.* **1910** II, 1525). — $Hg_2(C_3H_5O_3)_2 + H_2O$. *B.* Man erhitzt Milchsäure mit Wasser und gelbem HgO $1^1/_4$ Stde. auf dem Wasserbade, filtriert und erhitzt das Filtrat weitere 8—10 Stdn. auf dem Wasserbade (FRANÇOIS, *C.* **1917** I, 632). — $Hg(C_3H_5O_3)_2$. Zur Darstellung nach GUERBET (*Bl.* [3] **27**, 803) vgl. FRANÇOIS. Das feste Salz ist beständig; die unter Bildung von CO_2, Milchsäure, Acetaldehyd und Mercurolactat erfolgende Zersetzung der wäßr. Lösung findet schon bei gewöhnlicher Temperatur statt (FR.). — $Al(C_3H_5O_3)_3$. Medizinische Verwendung: PERUTZ, *Münch. med. Wochenschr.* **60** [1913], 1261; RABOW, *Ch. Z.* **38**, 319, 506. — $Sc(C_3H_5O_3)_3 + 6H_2O$. Federförmige Krystalle. Schwer löslich in kaltem, leichter in heißem Wasser, leicht in Ammoniak (CROOKES, *C.* **1910** II, 546). — $Y(C_3H_5O_3)_3 + 4H_2O$. Krystalle. Unlöslich in Wasser und organischen Flüssigkeiten (TANATAR, WOLJANSKI, Ж. **42**, 588; *C.* **1910** II, 1361). — Über ein Antimon-Calcium-lactat vgl. Chem. Fabr. SCHUSTER & WILHELMY A.-G., D. R. P. 217806; *C.* **1910** I, 701; *Frdl.* **10**, 89. — $Cr_4(OH)_5(C_3H_5O_3)_7 + 5(?)H_2O$. *B.* Durch Auflösen von $Cr(OH)_3$ in wäßr. Milchsäurelösung und Fällen der Lösung mit Alkohol (CALCAGNI, *R. A. L.* [5] **19** II, 336). Grün, sehr hygroskopisch. Löslich in Wasser (grün) und Alkohol. — $Cr_4(OH)_5(C_3H_5O_3)_6(NO_3)$. Sehr hygroskopisch; gibt in Wasser violette Lösungen (CA.). — Uranolactat. Absorptionsspektrum: MAZZUCCHELLI, PERRET, *R. A. L.* [5] **22** II, 450. — $UO_2(C_3H_5O_3)_2$. Wird beim Erhitzen bis 200° nicht verändert (COURTOIS, *C. r.* **158**, 1688). 100 cm^3 der bei 18° gesättigten wäßr. Lösung enthalten 2,92 g (COU.). Absorptionsspektrum der wäßr. Lösung: MA., P., *R. A. L.* [5] **22** II, 448. Die wäßr. Lösung scheidet im Sonnenlicht unter geringer CO_2-Entwicklung

ein grünes Uranosalz ab (Cou.). — $Mn(C_3H_5O_3)_2 + 3H_2O$. Oberflächenspannung der wäßr. Lösung: Morgan, Mc Kirahan, *Am. Soc.* **35**, 1763. — $Fe(C_3H_5O_3)_2 + 3H_2O$. Prüfung: Deutsches Arzneibuch, 6. Ausgabe [Berlin 1926], S. 250. — $Fe_4(OH)_5(C_3H_5O_3)_7 + 4H_2O$. *B.* Aus Milchsäure und $Fe(OH)_3$ in Wasser; man nimmt mit Alkohol auf und fällt die alkoh. Lösung mit Äther (Calcagni, *R. A. L.* [5] **22** II, 161). Orangegelb, sehr hygroskopisch; löslich in Wasser und Alkohol.

Guanidinsalz. Monokline oder trikline Krystalle (Phelps, Palmer, *Am. Soc.* **39**, 140). F: 161,5—162°. 1 Tl. löst sich in ca. 130 Tln. absol. Alkohol. — Chininsalz. Nach Jungfleisch (*C. r.* **139**, 57) wasserhaltige Nadeln (aus verd. Alkohol); nach Phelps, Palmer (*Am. Soc.* **39**, 139) hexagonale oder tetragonale Nadeln (aus Essigester). F: 165,5° (Zers.); Löslichkeit in CCl_4 1:14000, in Chloroform 1:3,5, in kaltem Essigester 1:350, in heißem Essigester 1:30 (Ph., P.). — Morphinsalz $C_{17}H_{19}O_3N + C_3H_6O_3$. Monokline Tafeln und Nadeln (Decharme, *A. ch.* [3] **68**, 168). Zersetzt sich gegen 100°. D: 1,357. Löslich in Wasser bei 13° zu 10,8%, spielend löslich in siedendem Wasser; schwerer löslich in Alkohol, kaum in Äther. — Brucinsalz. Würfelförmige Krystalle (aus absol. Alkohol). F: 210° (Nef, *A.* **376**, 31). $[\alpha]_D^{20}$: —29,05° (in Wasser; p = 4). Löslich in 6 Tln. warmem absol. Alkohol.

Funktionelle Derivate der inaktiven Milchsäure.

α-Methoxy-propionsäure $C_4H_8O_3 = CH_3\cdot CH(O\cdot CH_3)\cdot CO_2H$ *(S. 278)*. Dissoziationskonstante (an einem unreinen Präparat bestimmt): Palomaa, *C.* **1912** II, 595.

α-Äthoxy-propionsäure $C_5H_{10}O_3 = CH_3\cdot CH(O\cdot C_2H_5)\cdot CO_2H$ *(S. 278)*. *B.* Aus α-Brom-propionsäure und Natriumäthylat (Palomaa, *C.* **1912** II, 596; vgl. Senter, Wood, *Soc.* **109**, 687). — Kp_{11}: 97°. Elektrische Leitfähigkeit der Säure und des Natriumsalzes in Wasser: P. Dissoziationskonstante k bei 25°: $2,46\times10^{-4}$ (P.).

α-Formyloxy-propionsäure, Formylmilchsäure $C_4H_6O_4 = CH_3\cdot CH(O\cdot CHO)\cdot CO_2H$. *B.* Aus Milchsäure durch Einw. eines Gemisches von Ameisensäure und Essigsäureanhydrid bei —20° (Blaise, *C. r.* **154**, 1087; *Bl.* [4] **15**, 661). — Nadeln (aus Benzol). F: 78°. Kp_{13}: 120—121°. — Wird durch die Luftfeuchtigkeit sehr rasch verseift.

α-[Chloracetoxy]-propionsäure, Chloracetyl-milchsäure $C_5H_7O_4Cl = CH_3\cdot CH(O\cdot CO\cdot CH_2Cl)\cdot CO_2H$. *B.* Durch Zusatz einer Lösung von Chloracetylchlorid in Benzol zu einem Gemisch von Milchsäure und Diäthylanilin (Blaise, *Bl.* [4] **15**, 668). — Krystalle (aus Benzol). F: 76°. Kp_{15}: 160—162°. Leicht löslich in heißem, schwer in kaltem Benzol.

α-[Dichloracetoxy]-propionsäure, Dichloracetyl-milchsäure $C_5H_6O_4Cl_2 = CH_3\cdot CH(O\cdot CO\cdot CHCl_2)\cdot CO_2H$. *B.* Aus Dichloracetylchlorid und Milchsäure (Blaise, *Bl.* [4] **15**, 728). — F: 67°. Kp_{17}: 164—167°.

Carbomethoxymilchsäure $C_5H_8O_5 = CH_3\cdot CH(O\cdot CO_2\cdot CH_3)\cdot CO_2H$. *B.* Aus (käuflicher) Milchsäure und Chlorameisensäuremethylester in Gegenwart von Dimethylanilin in Chloroform (E. Fischer, H. O. L. Fischer, *B.* **47**, 777). — Öl; erstarrt bei längerem Aufbewahren teilweise zu blättrigen Krystallen. Unter 0,1—0,2 mm Druck destillierbar (Badtemperatur 100—110°). Leicht löslich in Wasser und organischen Lösungsmitteln.

Diäthyläther-α.α'-dicarbonsäure, Dilactylsäure $C_6H_{10}O_5 = O[CH(CH_3)\cdot CO_2H]_2$ *(S. 279)*. Das Produkt von Jungfleisch, Godchot (*C. r.* **144**, 979) ist ein Gemisch von viel racemischer Dilactylsäure und wenig intramolekular-inaktiver Dilactylsäure (Jungfleisch, *C. r.* **155**, 799) [1]).

Racemische Dilactylsäure $C_6H_{10}O_5 = O[CH(CH_3)\cdot CO_2H]_2$. *B.* Neben intramolekular-inaktiver Dilactylsäure (s. u.) durch Einw. von α-Halogen-propionsäureäthylester auf die Natriumverbindung des Milchsäureäthylesters und nachfolgende Verseifung; Trennung der beiden Isomeren erfolgt durch fraktionierte Krystallisation des Magnesiumsalzes (Jungfleisch, *C. r.* **155**, 799). — Rhombische Tafeln. F: 142°. Leicht löslich in kaltem Wasser. — Ist durch Brucin in zwei opt.-akt. Säuren spaltbar (J.). — $MgC_6H_8O_5 + 6H_2O$. Monokline Prismen (Wyroubow, *C. r.* **155**, 801). Leicht löslich in heißem Wasser; kaltes Wasser löst 7—8% wasserfreies Salz (J.).

Intramolekular inaktive Dilactylsäure $C_6H_{10}O_5 = O[CH(CH_3)\cdot CO_2H]_2$. *B.* s. bei der racemischen Dilactylsäure. — Hygroskopische Nadeln. F: 69—70° (Jungfleisch, *C. r.* **155**, 803). Sehr leicht löslich in kaltem Wasser. — $MgC_6H_8O_5 + 3H_2O$. Stark lichtbrechende monokline Krystalle (Wyroubow, *C. r.* **155**, 801). Wasser löst bei 15° 2,28% wasserfreies Salz (J.).

Methyllactat, α-Oxy-propionsäuremethylester, Milchsäuremethylester $C_4H_8O_3 = CH_3\cdot CH(OH)\cdot CO_2\cdot CH_3$ *(S. 280)*. Geschwindigkeit der Verseifung durch Salzsäure und durch Natronlauge: Palomaa, *C.* **1913** II, 1956; **1918** I, 1143.

---
[1]) Ob das gleiche für die Dilactylsäuren anderer Autoren zutrifft, bleibt ungewiß (Beilstein-Red.).

α-Methoxy-propionsäuremethylester $C_5H_{10}O_3$ = $CH_3 \cdot CH(O \cdot CH_3) \cdot CO_2 \cdot CH_3$ *(S. 280)*. *B.* Aus α-Brom-propionsäuremethylester und Natriummethylat (PALOMAA, *C.* **1913** II, 1959). — Kp_{752}: 129,5°; D_4^{15}: 1,0108 (P.). Kp_{759}: 129,5—129,8°; D_4^{20}: 1,0024; n_α^{20}: 1,39491; n_D^{20}: 1,39685; n_β^{20}: 1,40157; n_γ^{20}: 1,40531 (KARVONEN, *Ann. Acad. Sci. Fenn.* [A] **10**, No. 6, S. 14). — Geschwindigkeit der Verseifung durch Salzsäure und durch Natronlauge: P., *C.* **1913** II, 1957; **1918** I, 1143.

Äthyllactat, α-Oxy-propionsäureäthylester, Milchsäureäthylester $C_5H_{10}O_3$ = $CH_3 \cdot CH(OH) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ *(S. 280)*. *B.* Milchsäure wird durch Erhitzen auf 170—180° unter Durchleiten von Luft anhydrisiert und das Produkt mit Alkohol in Gegenwart von HCl, H_2SO_4 oder $FeCl_3$ gekocht oder mit Alkohol auf 120° erhitzt (Chem. Werke BYK, D.R.P. 278487; *C.* **1914** II, 1012; *Frdl.* **12**, 85). — $D_4^{25,0}$: 1,0299; $D_4^{50,0}$: 1,0031; $D_4^{70,0}$: 0,9808 (WALDEN, SWINNE, *Ph. Ch.* **79**, 723). Oberflächenspannung zwischen 17,3° (28,90) und 99,8° (20,86 dyn/cm): W., Sw.; vgl. auch MORGAN, KRAMER, *Am. Soc.* **35**, 1837. Oberflächenspannung von Gemischen mit Propylacetat: MORGAN, GRIGGS, *Am. Soc.* **39**, 2270; eines quaternären Gemisches mit Benzol, Toluol und Methylpropionat: M., G. — Entwickelt im ultravioletten Licht ein aus 34 Vol.-% CO, 32 Vol.-% CO_2 und 34 Vol.-% Wasserstoff + Kohlenwasserstoffen bestehendes Gasgemisch (BERTHELOT, GAUDECHON, *C. r.* **153**, 385). Geschwindigkeit der Verseifung durch Salzsäure: DRUSHEL, DEAN, *C.* **1913** II, 135; PALOMAA, *C.* **1913** II, 1956; durch Natronlauge: DEAN, *C.* **1913** II, 347; P., *C.* **1918** I, 1143. Milchsäureäthylester liefert bei der Einw. von Thionylchlorid in Gegenwart von Pyridin, Chinolin oder Dimethylanilin in fast quantitativer Ausbeute α-Chlor-propionsäureäthylester (DARZENS, *C. r.* **152**, 1601). Gibt mit Guanidin in Alkohol 4-Oxo-2-imino-5-methyl-oxazolidin (TRAUBE, ASCHER, *B.* **46**, 2081).

α-Methoxy-propionsäureäthylester $C_6H_{12}O_3$ = $CH_3 \cdot CH(O \cdot CH_3) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ *(S. 280)*. *B.* Aus Milchsäureäthylester und Methyljodid in Gegenwart von wasserfreiem Na_2SO_4 und Ag_2O (NEUBERGER, D.R.P. 266120; *C.* **1913** II, 1632; *Frdl.* **11**, 1181).

α-Äthoxy-propionsäureäthylester $C_7H_{14}O_3$ = $CH_3 \cdot CH(O \cdot C_2H_5) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ *(S. 280)*. Kp_{755}: 153—155°; D_4^{20}: 0,9446; n_α^{20}: 1,39925; n_D^{20}: 1,40125; n_β^{20}: 1,40604; n_γ^{20}: 1,41001 (KARVONEN, *Ann. Acad. Sci. Fenn.* [A] **10**, No. 6, S. 14). — Geschwindigkeit der Verseifung durch Salzsäure: DRUSHEL, DEAN, *C.* **1913** II, 135; PALOMAA, *C.* **1913** II, 1956; durch Natronlauge: DEAN, *C.* **1913** II, 347; P., *C.* **1918** I, 1143.

α-Oxy-propionsäureisoamylester, Milchsäureisoamylester $C_8H_{16}O_3$ = $CH_3 \cdot CH(OH) \cdot CO_2 \cdot C_5H_{11}$. *B.* Milchsäure wird durch Erhitzen auf 170—180° unter Durchleiten von Luft anhydrisiert und das Produkt in Gegenwart von H_2SO_4 mit Isoamylalkohol gekocht (Chem. Werke BYK, D.R.P. 278487; *C.* **1914** II, 1012; *Frdl.* **12**, 85). — Schwere Flüssigkeit. Kp_{17}: 87—92°. Mit Wasser nicht mischbar.

Glycerinmonolactat $C_6H_{12}O_5$ = $CH_3 \cdot CH(OH) \cdot CO_2 \cdot C_3H_5(OH)_2$. *B.* Aus Milchsäure und etwas mehr als 1 Mol Glycerin bei 150—160° (KALLE & Co., D. R. P. 216917; *C.* **1910** I, 214; *Frdl.* **10**, 88). Aus Lactid und Glycerin bei 120—150° (Chem. Werke BYK, D. R. P. 278487; *C.* **1914** II, 1012; *Frdl.* **12**, 85). — Bitter schmeckende, mit Wasser mischbare, gelbliche Flüssigkeit (Ch. W. BYK). Fast farbloser, hygroskopischer Sirup; im Hochvakuum destillierbar; mit Wasser und Alkohol mischbar, sehr wenig löslich in Äther, unlöslich in CS_2 und Ligroin (K. & Co.). — Wird durch kaltes Wasser langsam hydrolysiert (K. & Co.).

Glycerindilactat $C_9H_{16}O_7$ = $[CH_3 \cdot CH(OH) \cdot CO \cdot O]_2C_3H_5 \cdot OH$. *B.* Aus Glycerin und 2 Mol Milchsäure oder aus Dichlorhydrin und Natriumlactat bei 150—160° (KALLE & Co., D. R. P. 216917; *C.* **1910** I, 214; *Frdl.* **10**, 88). — Schwach gelblichbrauner, hygroskopischer Sirup. Im Hochvakuum destillierbar. Mischbar mit Wasser und Alkohol, sehr wenig löslich in Äther, unlöslich in CS_2 und Ligroin. — Wird durch kaltes Wasser langsam hydrolysiert.

α-[Formyloxy]-propionylchlorid, Formylmilchsäurechlorid $C_4H_5O_3Cl$ = $CH_3 \cdot CH(O \cdot CHO) \cdot COCl$. *B.* Aus Formylmilchsäure und Thionylchlorid (BLAISE, *C. r.* **154**, 1087; *Bl.* [4] **15**, 664). — Kp_{10}: 59°. — Liefert bei der Einw. von Propylzinkjodid bei —20° 2.4-Dimethyl-1.3-dioxolon-(5)

OC——O
| >CH·CH_3
CH_3·CH—O

und 4-Methyl-2-propyl-1.3-dioxolon-(5)

OC——O
| >CH·C_3H_7
CH_3·CH—O

(Syst. No. 2738).

α-[Chloracetoxy]-propionylchlorid, Chloracetyl-milchsäurechlorid $C_5H_6O_3Cl_2$ = $CH_3 \cdot CH(O \cdot CO \cdot CH_2Cl) \cdot COCl$. *B.* Aus Chloracetylmilchsäure und Thionylchlorid (BLAISE, *Bl.* [4] **15**, 669). — Kp_{11}: 94°. — Liefert mit Äthylzinkjodid 4-Methyl-2-chlormethyl-2-äthyl-1.3-dioxolon-(5)

OC——O
| >C(C_2H_5)·CH_2Cl
CH_3·CH—O

(Syst. No. 2738).

α-[Dichloracetoxy]-propionylchlorid, Dichloracetyl-milchsäurechlorid $C_5H_5O_3Cl_3$ = $CH_3 \cdot CH(O \cdot CO \cdot CHCl_2) \cdot COCl$. *B.* Aus Dichloracetylmilchsäure und $SOCl_2$ (BLAISE, *Bl.* [4] **15**, 729). — Kp_{21}: 116°.

Carbomethoxymilchsäurechlorid $C_5H_7O_4Cl = CH_3 \cdot CH(O \cdot CO_2 \cdot CH_3) \cdot COCl$. *B.* Aus Carbomethoxymilchsäure und Thionylchlorid (E. FISCHER, H. O. L. FISCHER, *B.* **47**, 778). — $Kp_{0,2-0,3}$: ca. 47—48°. D_4^{19}: 1,249. Leicht löslich in organischen Lösungsmitteln. — Wird von Wasser langsam angegriffen.

α-Oxy-propionsäureamid, Milchsäureamid, Lactamid $C_3H_7O_2N = CH_3 \cdot CH(OH) \cdot CO \cdot NH_2$ *(S. 283)*. D_4^{80}: 1,1381; D_4^{90}: 1,1301; D_4^{105}: 1,1181; D_4^{120}: 1,1062; Oberflächenspannung bei 80°: 44,12; bei 90°: 43,34; bei 105°: 42,13; bei 120°: 40,91 dyn/cm (TURNER, MERRY, *Soc.* **97**, 2076).

[α-Äthoxy-propionyl]-guanidin $C_6H_{13}O_2N_3 = CH_3 \cdot CH(O \cdot C_2H_5) \cdot CO \cdot NH \cdot C(:NH) \cdot NH_2$. *B.* Durch Einw. von Guanidin auf α-Äthoxy-propionsäureäthylester in Alkohol (TRAUBE, ASCHER, *B.* **46**, 2084; ASCHER, Diss. [Berlin 1912], S. 48). — Prismen und Plättchen (aus Wasser). F: 196°.

Lactiminohydrin (?) $C_3H_7O_2N = CH_3 \cdot CH(OH) \cdot C(:NH) \cdot OH$ (?) *(S. 283)* von ESCHWEILER (D. R. P. 97558; *C.* **1898** II, 527) ist als milchsaures Salz des Milchsäureamidins (s. unten) erkannt worden (RULE, *Soc.* **113**, 3).

α-Oxy-propionsäurenitril, Milchsäurenitril, Acetaldehydcyanhydrin $C_3H_5ON = CH_3 \cdot CH(OH) \cdot CN$ *(S. 284)*. Gleichgewicht mit Acetaldehyd und HCN in verdünnter wäßriger Lösung bei 25°: JONES, *Soc.* **105**, 1563. — D_4^{20}: 0,9877; D_4^{30}: 0,9788; D_4^{45}: 0,9656; D_4^{60}: 0,9525; Oberflächenspannung bei 20°: 36,38; bei 30°: 35,43; bei 45°: 33,99; bei 60°: 32,54 dyn/cm (TURNER, MERRY, *Soc.* **97**, 2075). Elektrische Leitfähigkeit von Tetraäthylammoniumjodid in Milchsäurenitril: WALDEN, *Ph. Ch.* **73**, 264. — Versuche über opt. Spaltung durch Einw. von Emulsin: FEIST, *Ar.* **248**, 103. Milchsäurenitril gibt mit Äthylmagnesiumbromid Pentanol-(2)-on-(3) (GAUTHIER, *C. r.* **152**, 1101).

α-Oxy-propionamidin, Lactamidin, Milchsäureamidin $C_3H_8ON_2 = CH_3 \cdot CH(OH) \cdot C(:NH) \cdot NH_2$ *(S. 285)*. Sulfat. F: 200—202° (RULE, *Soc.* **113**, 19). — Lactat $C_3H_8ON_2 + C_3H_6O_3$. Ist die von ESCHWEILER (D. R. P. 97558; *C.* **1898** II, 527) als Lactiminohydrin(?) *(vgl. Hptw. Bd. III, S. 283)* beschriebene Verbindung; die von ESCHWEILER beschriebenen Salze des Lactiminohydrins sind Salze des Milchsäureamidins (RULE, *Soc.* **113**, 3).

Lacthydroxamsäure bezw. Lacthydroximsäure $C_3H_7O_3N = CH_3 \cdot CH(OH) \cdot CO \cdot NH \cdot OH$ bezw. $CH_3 \cdot CH(OH) \cdot C(:N \cdot OH) \cdot OH$. *B.* Aus Milchsäureäthylester und Hydroxylamin in wenig Methanol (JONES, NEUFFER, *Am. Soc.* **39**, 665). Das Natriumsalz entsteht aus Milchsäureäthylester, Hydroxylamin und Natriumäthylat in Alkohol (LEY, MÄNNCHEN, *B.* **46**, 758). — Farbloses Öl (J., N.). — $NaC_3H_6O_3N$. Krusten und Warzen; zersetzt sich leicht in Aldehydammoniak und Na_2CO_3 (L., M.).

Milchsäureamidoxim $C_3H_8O_2N_2 = CH_3 \cdot CH(OH) \cdot C(:N \cdot OH) \cdot NH_2$ *(S. 285)*. *B.* Aus Milchsäurenitril mit Hydroxylaminhydrochlorid und Natriumäthylat (MODEEN, *Öf. Fi.* **40**, 110). — Krystalle (aus Alkohol). F: 111°. Sehr leicht löslich in Wasser, löslich in absol. Alkohol, sehr wenig löslich in Äther und Chloroform, unlöslich in Benzol und Ligroin; leicht löslich in verd. Salzsäure, in Alkalien und Ammoniak. — Gibt mit Salzsäure oder Kalilauge Milchsäure, mit salpetriger Säure Milchsäureamid, mit 2 Mol Natronlauge und 2 Mol Benzoylchlorid eine bei 131° schmelzende Dibenzoylverbindung (Syst. No. 929).

α-Oxy-propionsäurehydrazid, Milchsäurehydrazid $C_3H_8O_2N_2 = CH_3 \cdot CH(OH) \cdot CO \cdot NH \cdot NH_2$ *(S. 285)*. *B.* Aus Milchsäureäthylester und Hydrazinhydrat (CURTIUS, *J. pr.* [2] **95**, 181). — Nicht rein erhalten. Farblose, schwer bewegliche Flüssigkeit. Sehr leicht löslich in kaltem Wasser und Alkohol, löslich in Essigester, unlöslich in Äther. — Geht bei langem Aufbewahren in symm. Dilactylhydrazin über. Reduziert ammoniakalische Silberlösung in der Kälte, FEHLINGsche Lösung nach längerem Erwärmen. — $C_3H_8O_2N_2 + HCl$. Pulver. F: 149°. Sehr leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol, unlöslich in Äther und Benzol.

Symm. Dilactylhydrazin $C_6H_{12}O_4N_2 = CH_3 \cdot CH(OH) \cdot CO \cdot NH \cdot NH \cdot CO \cdot CH(OH) \cdot CH_3$. *B.* Aus Milchsäurehydrazid bei längerem Aufbewahren (CURTIUS, *J. pr.* [2] **95**, 184). — Krystalle (aus Alkohol). F: 151°. Leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol, sehr wenig in Äther und Benzol.

α-Oxy-propionsäureazid, Milchsäureazid $C_3H_5O_2N_3 = CH_3 \cdot CH(OH) \cdot CO \cdot N_3$. *B.* Aus Milchsäurehydrazid mit Natriumnitrit und verd. Salzsäure (CURTIUS, *J. pr.* [2] **95**, 185). — Gelbes, scharf riechendes Öl. — Verpufft beim Erhitzen schwach. Liefert mit Anilin Milchsäureanilid, mit absol. Alkohol Acetaldehyd und Allophansäureäthylester.

Substitutionsprodukte der inaktiven Milchsäure.

β-Chlor-α-oxy-propionsäure, β-Chlor-milchsäure $C_3H_5O_3Cl = CH_2Cl \cdot CH(OH) \cdot CO_2H$ *(S. 286)*. Kinetik der HCl-Abspaltung unter der Einw. von Alkalien: SMITH, *Ph. Ch.*

81, 366. — $NH_4C_3H_4O_3Cl$. Krystalle (Mc Master, Magill, *Am. Soc.* **38**, 1791). Sehr leicht löslich in Eisessig und Wasser, sehr wenig löslich in Methylalkohol und Alkohol, unlöslich in Äther, Chloroform, Aceton, Benzol und Essigester. Spaltet bei 50° langsam NH_3 ab. Wird durch Wasser zersetzt.

β.β.β-Trichlor-α-oxy-propionsäure, **β.β.β-Trichlor-milchsäure** $C_3H_3O_3Cl_3 = CCl_3\cdot CH(OH)\cdot CO_2H$ *(S. 286)*. *B.* Bei der Oxydation der isomeren 1.1.1.6.6.6-Hexachlor-hexin-(3)-diole-(2.5) (Ergw. Bd. I, S. 262) mit $KMnO_4$ (Dupont, *C. r.* **150**, 1524; *A. ch.* [8] **30**, 532). — Bei der Darstellung nach Pinner (*B.* **17**, 1997) erwärmt man zweckmäßig während des Einleitens von Chlorwasserstoff auf dem Wasserbad auf 70—80° (Behrend, Kölln, *A.* **416**, 232). — F: 116—119° (D.), 118—119° (B., K.). Die bei 25° gesättigte wäßr. Lösung ist 4,024-n; Löslichkeit in verschieden konzentrierter Salzsäure und Schwefelsäure bei 25°: Knox, Richards, *Soc.* **115**, 515. Thermische Analyse des Systems mit Dimethylpyron: Kendall, *Am. Soc.* **36**, 1231. — Beim Erhitzen der freien Säure oder des Natriumsalzes im CO_2-Strom oder bei Einw. von Triäthylamin in Äther entsteht Dichloracetaldehyd (Kötz, Otto, *J. pr.* [2] **88**, 551; K., *J. pr.* [2] **90**, 312). — Chininsalz $C_{20}H_{24}O_2N_2 + C_3H_3O_3Cl_3$. Schwer löslich in Äther (Daccomo, *J.* **1884**, 1385). — Morphinsalz $C_{17}H_{19}O_3N + C_3H_3O_3Cl_3 + 5H_2O$ (Florio, *J.* **1883**, 1343).

β.β.β-Trichlor-α-acetoxy-propionsäure, **Acetyl-β.β.β-trichlor-milchsäure** $C_5H_5O_4Cl_3 = CCl_3\cdot CH(O\cdot CO\cdot CH_3)\cdot CO_2H$ *(S. 287)*. *B.* Aus den Diacetaten der stereoisomeren 1.1.1.6.6.6-Hexachlor-hexin-(3)-diole-(2.5) (Ergw. Bd. II, S. 69) bei der Oxydation mit $KMnO_4$ (Dupont, *C. r.* **150**, 1525; *A. ch.* [8] **30**, 534). — Krystalle mit 1 H_2O (aus Wasser). F: 56—57° (D.). — Liefert beim Erhitzen mit Triäthylamin in Äther und Kochen des entstandenen Produktes mit Wasser Dichloracetaldehyd (Kötz, *J. pr.* [2] **90**, 313).

β.β.β-Trichlor-α-oxy-propionsäureäthylester, **β.β.β-Trichlor-milchsäureäthylester** $C_5H_7O_3Cl_3 = CCl_3\cdot CH(OH)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ *(S. 287)*. *B.* Aus salzsaurem β.β.β-Trichlor-milchsäure-iminoäthyläther beim Erwärmen mit Wasser (Kötz, *J. pr.* [2] **90**, 307). — Über Zersetzung beim Erhitzen vgl. K., *J. pr.* [2] **90**, 312. Trichlormilchsäureäthylester liefert mit Triäthylamin in Alkohol Dichlorbrenztraubensäureäthylester, mit Benzylamin in Äther die Verbindung $C_6H_5\cdot CH_2\cdot NH\cdot CO\cdot C(:N\cdot CH_2\cdot C_6H_5)\cdot CHCl_2$ (Syst. No. 1699) (K., Otto, *J. pr.* [2] **88**, 546).

β.β.β-Trichlor-α-äthoxy-propionsäureäthylester $C_7H_{11}O_3Cl_3 = CCl_3\cdot CH(O\cdot C_2H_5)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ *(S. 288)*. Liefert mit Triäthylamin in Äther β.β-Dichlor-α-äthoxy-acrylsäureäthylester (Kötz, *J. pr.* [2] **90**, 313).

β.β.β-Trichlor-α-acetoxy-propionsäureäthylester, **Acetyl-β.β.β-trichlor-milchsäureäthylester** $C_7H_9O_4Cl_3 = CCl_3\cdot CH(O\cdot CO\cdot CH_3)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus β.β.β-Trichlor-milchsäureäthylester und Acetylchlorid (Jozitsch, Ж. **35**, 429). — Kp_{16}: 121—121,5°. D^0: 1,3917; D^{20}: 1,367. — Liefert mit Zinkspänen in Alkohol β.β-Dichlor-acrylsäureäthylester.

β.β.β-Trichlor-α-oxy-propionsäureamid, **β.β.β-Trichlor-milchsäureamid** $C_3H_4O_2NCl_3 = CCl_3\cdot CH(OH)\cdot CO\cdot NH_2$ *(S. 288)*. *B.* Aus dem Hydrochlorid des β.β.β-Trichlor-milchsäure-imino-äthyläthers bei der Destillation im Chlorwasserstoffstrom (Kötz, *J. pr.* [2] **90**, 311). Beim Einleiten eines schwachen Chlorwasserstoffstroms in eine kalte Lösung von β.β.β-Trichlormilchsäurenitril in konz. Salzsäure (Behrend, Kölln, *A.* **416**, 232).

Verbindung mit Acetamid $C_3H_4O_2NCl_3 + C_2H_5ON$. *B.* Entsteht, wenn man Trichlormilchsäureamid und Acetamid in Benzol oder Chloroform zusammen krystallisieren läßt (Raske, *B.* **45**, 734). Beim Kochen von Chloralacetamid mit Alkohol und Blausäure und Verseifen des gebildeten Nitrils durch konz. Salzsäure unter Eiskühlung (R., *B.* **45**, 732). — Sechseckige Blättchen (aus Chloroform oder Benzol). F: 88—89°. Leicht löslich in Wasser, Alkohol, Äther, weniger in Chloroform, Benzol, schwer in Petroläther. Die wäßr. Lösung reagiert neutral. — Entwickelt mit Natronlauge NH_3. Wird durch Salzsäure bei Zimmertemperatur in Trichlormilchsäureamid und Acetamid zerlegt.

β.β.β-Trichlor-milchsäure-iminoäthyläther $C_5H_8O_2NCl_3 = CCl_3\cdot CH(OH)\cdot C(:NH)\cdot O\cdot C_2H_5$. *B.* Das Hydrochlorid entsteht aus Chloralcyanhydrin mit absol. Alkohol und Chlorwasserstoff (Kötz, *J. pr.* [2] **90**, 307). — Eigenartig riechende feste Masse. Zersetzt sich beim Erwärmen unter Bildung von Blausäure und Alkohol. Unlöslich in Wasser. — $C_5H_8O_2NCl_3 + HCl$. Feste Masse. Zersetzt sich bei 122—123°. Liefert beim Erwärmen mit Wasser β.β.β-Trichlor-milchsäureäthylester, bei der Destillation im Chlorwasserstoffstrom β.β.β-Trichlor-milchsäureamid (Kötz, *J. pr.* [2] **90**, 309).

β.β.β-Trichlor-α-oxy-propionsäurenitril, **β.β.β-Trichlor-milchsäurenitril**, **Chloralcyanhydrin** $C_3H_2ONCl_3 = CCl_3\cdot CH(OH)\cdot CN$ *(S. 288)*. *Darst.* Man erhitzt 550 g 15%ige Blausäure und 300 g Chloralhydrat 4 Stdn. unter Druck im Wasserbad und dampft so weit ein, daß eine Probe beim Erkalten erstarrt (Behrend, Kölln, *A.* **416**, 232). — Zersetzt sich beim Erhitzen im CO_2-Strom in Blausäure und Chloral (Kötz, Otto, *J. pr.* [2] **88**, 542). Umsetzung mit Chloralhydrat und mit Bromalhydrat in alkal. Lösung: Crowther, Mc Combie,

READE, *Soc.* **105**, 939. Zersetzung durch Einw. von Triäthylamin in Äther: KÖTZ, OTTO, *J. pr.* [2] **88**, 542.

β.β.β-Trichlor-α-acetoxy-propionitril, Acetyl-β.β.β-trichlor-milchsäurenitril $C_5H_4O_2NCl_3 = CCl_3\cdot CH(O\cdot CO\cdot CH_3)\cdot CN$ *(S. 288)*. Liefert mit Triäthylamin in Äther β.β-Dichlor-α-acetoxy-acrylsäurenitril (KÖTZ, *J. pr.* [2] **90**, 306).

β-Brom-α-oxy-propionsäure, β-Brom-milchsäure $C_3H_5O_3Br = CH_2Br\cdot CH(OH)\cdot CO_2H$ *(S. 289)*. *B.* {Durch Addition .... (MELIKOW, Ж. **13**, 223; *B.* **13**, 958}; FREUDENBERG, *B.* **47**, 2034). — Gibt in wäßr. Lösung mit Morphin das Morphinsalz der l-β-Brommilchsäure (S. 102); aus dem Ätherextrakt der eingeengten Mutterlauge erhält man mit Brucin das Brucinsalz der d-β-Brom-milchsäure (S. 100).

Schwefel-Analogon der inaktiven Milchsäure und seine Derivate.

α-Mercapto-propionsäure, Thiomilchsäure $C_3H_6O_2S = CH_3\cdot CH(SH)\cdot CO_2H$ *(S. 289)*. Geschwindigkeit der Oxydation durch Sauerstoff unter verschiedenen Bedingungen: THUNBERG, *C.* **1914** I, 458. Mangansalze beschleunigen die Oxydation stark (TH., *C.* **1914** I, 458). Reaktion mit Jodoform: TH., *C.* **1912** I, 1043. Thiomilchsäure gibt mit salpetriger Säure eine rote Färbung (TH., *C.* **1912** I, 1043).

Thiocarbonyl-bis-thiomilchsäure $C_7H_{10}O_4S_3 = SC[S\cdot CH(CH_3)\cdot CO_2H]_2$ *(S. 291)*. Läßt sich mit Hilfe von optisch-aktiven α-Phenyl-äthylaminen in die optischen Komponenten zerlegen (HOLMBERG, vgl. KALLENBERG, *B.* **50**, 95 Anm. 1). Liefert mit Anilin Methyl-phenyl-rhodanin $C_6H_5\cdot N\langle {CO—CH\cdot CH_3 \atop CS—S} \rangle$ (Syst. No. 4298) (HO., *J. pr.* [2] **81**, 461; vgl. K., *B.* **50**, 95).

Dithiodilactylsäure-diäthylester $C_{10}H_{18}O_4S_2 = [C_2H_5\cdot O_2C\cdot CH(CH_3)\cdot S\cdot S\cdot CH(CH_3)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ *(S. 294)*. D_4^{16}: 1,1398; n_α^{16}: 1,48907; n_D^{16}: 1,49222; n_β^{16}: 1,49995 (PRICE, TWISS, *Soc.* **101**, 1260).

2. ***β-Oxy-propionsäure, Hydracrylsäure*** $C_3H_6O_3 = HO\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO_2H$ *(S. 295)*. *B.* Aus Propiolacton durch Einw. von Wasser oder Alkalien (JOHANSSON, *C.* **1916** II, 557). Geschwindigkeit der Bildung aus den Natriumsalzen der β-Halogen-propionsäuren und Wasser: SIMPSON, *Am. Soc.* **40**, 677. — *Darst.* Aus dem Nitril durch Verseifung mit Natronlauge (Organic Syntheses 7 [New York 1927], S. 55). β-Jod-propionsäure wird mit Soda nahezu neutralisiert; die noch deutlich saure Lösung behandelt man mit überschüssigem, alkalifreiem Silberoxyd, isoliert das Natriumsalz und zerlegt dieses mit Schwefelsäure (1:1) (DRUSHEL, *Am. J. Sci.* [4] **39**, 116; D., HOLDEN, *C.* **1916** I, 142). — Gefrierpunkte von wäßr. Lösungen: KENDALL, BOOGE, ANDREWS, *Am. Soc.* **39**, 2316.

β-Methoxy-propionsäure $C_4H_8O_3 = CH_3\cdot O\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO_2H$ *(S. 297)*. *B.* Aus dem Methylester durch Verseifung (PALOMAA, *Ann. Acad. Sci. Fenn.* [A] **3**, No. 2, S. 15; *C.* **1912** II, 596). — Kp_{10}: 107°. D_4^{15}: 1,1064; D_4^{20}: 1,1020. Elektrische Leitfähigkeit der Säure und des Natriumsalzes in wäßr. Lösung: P. Dissoziationskonstante k: $3{,}46\times 10^{-4}$. — $Cu(C_4H_7O_3)_2 + H_2O$. — $AgC_4H_7O_3$. Blätter, leicht löslich in Wasser.

β-Äthoxy-propionsäure $C_5H_{10}O_3 = C_2H_5\cdot O\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO_2H$ *(S. 297)*. Kp_{19}: 119° bis 120°; D_4^{15}: 1,0508; D_4^{20}: 1,0461 (PALOMAA, *C.* **1912** II, 596). Elektrische Leitfähigkeit der Säure und des Natriumsalzes in Wasser: P. Dissoziationskonstante k: $3{,}19\times 10^{-4}$. — $Cu(C_5H_9O_3)_2 + H_2O$. Dunkelblaue Krystalle. — $AgC_5H_9O_3$.

β-Oxy-propionsäuremethylester, Hydracrylsäuremethylester $C_4H_8O_3 = HO\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Aus Hydracrylsäure und Methanol in Gegenwart von entwässertem $CuSO_4$ (DRUSHEL, HOLDEN, *C.* **1916** I, 143). Aus β-Jod-propionsäure bei der Einw. von feuchtem Silberoxyd und Methyljodid (CURTIUS, *J. pr.* [2] **95**, 188). — Kp_{746}: 177—184° (C.); Kp_{12}: 79°; Kp_{94}: 121° (D., H.). D^{18}: 1,105 (C.); D^0: 1,140; D^{25}: 1,118; n^{22}: 1,4306 (D., H.). Mischbar mit Wasser, Alkohol und Äther (C.).

Verbindung $C_8H_{14}O_5$ (?). *B.* Bei der Destillation von rohem β-Oxy-propionsäuremethylester (CURTIUS, *J. pr.* [2] **95**, 189, 191). — Kp: 195—196°.

β-Methoxy-propionsäuremethylester $C_5H_{10}O_3 = CH_3\cdot O\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot CH_3$ *(S. 297)*. *B.* Aus β-Jod-propionsäuremethylester und Natriummethylat in Äther (PALOMAA, KILPI, *C.* **1910** II, 1453). — Kp_{750}: 143,4—143,6°; D_{15}^{15}: 1,0148 (P., KI.). Kp_{760}: 142,6—142,8°; D_4^{20}: 1,0086; n_α^{20}: 1,40102; n_D^{20}: 1,40301; n_β^{20}: 1,40780; n_γ^{20}: 1,41181 (KARVONEN, *Ann. Acad. Sci. Fenn.* [A] **10**, No. 6, S. 12). — Geschwindigkeit der Verseifung durch Salzsäure und durch Natronlauge: P., *C.* **1913** II, 1956; **1918** I, 1143.

β-Oxy-propionsäureäthylester, Hydracrylsäureäthylester $C_5H_{10}O_3 = HO\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ *(S. 297)*. *B.* Aus Hydracrylsäure und absol. Alkohol in Gegenwart von entwässertem $CuSO_4$ (DRUSHEL, *C.* **1915** I, 527; D., HOLDEN, *C.* **1916** I, 143). Aus β-Jod-propionsäure durch Einw. von Silberoxyd und Äthyljodid (CURTIUS, *J. pr.* [2] **95**, 190). — Kp_{20}: 95—96° (D.); Kp_{12}: 84°; Kp_{102}: 127° (D., H.). D^{20}: 1,059 (D.); D^0: 1,085; D^{25}: 1,064; n_D^{25}: 1,4271 (D., H.). Mischbar mit Wasser (D.; C.), Alkohol und Äther (C.). — Geschwindigkeit der Verseifung durch Salzsäure und durch Natronlauge: D., *C.* **1915** I, 527. Liefert bei Einw. von Hydrazinhydrat in Alkohol und Behandlung des Produktes mit Benzaldehyd β-Benzalhydrazino-propionsäurebenzalhydrazid (Syst. No. 632); Einw. von Hydrazinhydrat und Benzaldehyd in Wasser: C., *J. pr.* [2] **95**, 192.

β-Äthoxy-propionsäureäthylester $C_7H_{14}O_3 = C_2H_5\cdot O\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ *(S. 298)*. *B.* Aus β-Jod-propionsäureäthylester und Natriumäthylat in Äther (PALOMAA, KILPI, *C.* **1910** II, 1453). — Kp_7: 49,5—49,8°; D_{15}^{15}: 0,9536 (P., KI.); Kp_{13}: 62—63°; D_4^{20}: 0,9590; n_α^{20}: 1,40650; n_D^{20}: 1,40853; n_β^{20}: 1,41350; n_γ^{20}: 1,41753 (KARVONEN, *Ann. Acad. Sci. Fenn.* [A] **10**, No. 6, S. 13). — Geschwindigkeit der Verseifung durch Salzsäure: DRUSHEL, DEAN, *C.* **1913** II, 135; P., *C.* **1913** II, 1956; durch Natronlauge: DEAN, *C.* **1913** II, 347; P., *C.* **1918** I, 1143.

β-Oxy-propionsäurepropylester, Hydracrylsäurepropylester $C_6H_{12}O_3 = HO\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_3$. *B.* Aus Hydracrylsäure und Propylalkohol in Gegenwart von entwässertem $CuSO_4$ (DRUSHEL, HOLDEN, *C.* **1916** I, 143). — Kp_{12}: 98°; Kp_{107}: 142°. D^0: 1,052; D^{25}: 1,043. n_D^{25}: 1,4341.

β-Propyloxy-propionsäurepropylester $C_9H_{18}O_3 = CH_3\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot O\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_3$. *B.* Aus β-Jod-propionsäurepropylester und Natriumpropylat in Äther (PALOMAA, KILPI, *C.* **1910** II, 1453). — Angenehm riechende Flüssigkeit. Kp_7: 74,5—75,5°; D_{15}^{15}: 0,9386 (P., KI.); Kp_{13}: 87°; D_4^{20}: 0,9264; n_α^{20}: 1,41299; n_D^{20}: 1,41507; n_β^{20}: 1,42009; n_γ^{20}: 1,42415 (KARVONEN, *Ann. Acad. Sci. Fenn.* [A] **10**, No. 6, S. 13).

β-Oxy-propionsäureisopropylester, Hydracrylsäureisopropylester $C_6H_{12}O_3 = HO\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Aus Hydracrylsäure und Isopropylalkohol in Gegenwart von entwässertem $CuSO_4$ (DRUSHEL, HOLDEN, *C.* **1916** I, 143). — Kp_{12}: 95°; Kp_{83}: 128,5°. D^0: 1,071; D^{25}: 1,058. n_D^{25}: 1,4303.

β-Oxy-propionsäureisobutylester, Hydracrylsäureisobutylester $C_7H_{14}O_3 = HO\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)_2$. Kp_{15}: 104°; Kp_{88}: 143°; D^0: 1,013; D^{25}: 1,003; n_D^{25}: 1,4342 (DRUSHEL, HOLDEN, *C.* **1916** I, 143).

β-Oxy-propionsäureisoamylester, Hydracrylsäureisoamylester $C_8H_{16}O_3 = HO\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot C_5H_{11}$. Kp_{17}: 121,5°; Kp_{95}: 159°; D^0: 0,988; D^{25}: 0,976; n_D^{25}: 1,4374 (DRUSHEL, HOLDEN, *C.* **1916** I, 143).

β-Methoxy-propionamid $C_4H_9O_2N = CH_3\cdot O\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Aus β-Methoxy-propionsäuremethylester und Ammoniak (KILPI, *Ph. Ch.* **80**, 184). — F: 49,6°. — Geschwindigkeit der Hydrolyse durch Salzsäure bei 42°: K.

β-Äthoxy-propionamid $C_5H_{11}O_2N = C_2H_5\cdot O\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Aus β-Äthoxy-propionsäureäthylester und Ammoniak (KILPI, *Ph. Ch.* **80**, 184). — F: 50,5°. — Geschwindigkeit der Hydrolyse durch Salzsäure bei 42°: K.

β-Propyloxy-propionamid $C_6H_{13}O_2N = CH_3\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot O\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Aus β-Propyloxy-propionsäurepropylester und wäßr. Ammoniak bei 95—100° im Einschlußrohr (KILPI, *Ph. Ch.* **80**, 184). — F: 52°. — Geschwindigkeit der Hydrolyse durch Salzsäure bei 42°: K.

β-Oxy-propionsäurenitril, Hydracrylsäurenitril, Äthylencyanhydrin $C_3H_5ON = HO\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CN$ *(S. 298)*. *Darst.* Aus NaCN und β-Chlor-äthylalkohol mit wenig Wasser bei 45—50° (Organic Syntheses **3** [New York 1923], S. 57). Zur Darstellung nach MOUREU (*Bl.* [3] **9**, 426; *A. ch.* [7] **2**, 191) vgl. JACOBS, HEIDELBERGER, *Am. Soc.* **39**, 1465. — Kp_{15}: 110° (J., H.); Kp_{12}: 107—109°; Kp_{20}: 116—118° (Organic Syntheses **3**, 58). — Äthylencyanhydrin gibt beim Erhitzen mit Salzsäure (D: 1,10) unter Rückfluß Hydracrylsäure und Acrylsäure (ERLENMEYER, *A.* **191**, 276), beim Erhitzen mit konz. Salzsäure auf 100° im Einschlußrohr β-Chlorpropionsäure, beim Kochen mit Bromwasserstoffsäure (D: 1,49) β-Brom-propionsäure (JACOBS, HEIDELBERGER, *Am. Soc.* **39**, 1466).

β-Methoxy-propionsäurenitril $C_4H_7ON = CH_3\cdot O\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CN$. *B.* Aus β-Methoxy-propionamid und P_2O_5 (KILPI, *Ph. Ch.* **86**, 672). — Kp_{763}: 165,5°. D_4^{15}: 0,9463; D_4^{25}: 0,9367. — Geschwindigkeit der Hydrolyse durch wäßrig-alkoholische Salzsäure bei 74°, 102° und 110°: K.

β-Äthoxy-propionsäurenitril $C_5H_9ON = C_2H_5\cdot O\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CN$ *(S. 298)*. *B.* Aus β-Jod-diäthyläther und KCN (KILPI, *Ph. Ch.* **86**, 672). — Kp_{757}: 171,3—171,5°. D_4^{15}: 0,9285; D_4^{25}: 0,9189. — Geschwindigkeit der Hydrolyse durch wäßrig-alkoholische Salzsäure: K.

β-Methylsulfon-propionsäure $C_4H_8O_4S = CH_3\cdot SO_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Aus Methyl-[γ-amino-propyl]-sulfon mit siedender wäßriger $KMnO_4$-Lösung (SCHNEIDER, *A.* **375**, 233). — Nädelchen (aus absol. Alkohol). Schmilzt gegen 105°. Sehr leicht löslich in Wasser, ziemlich leicht in Alkohol.

S-Carbaminyl-thiohydracrylsäure $C_4H_7O_3NS = H_2N\cdot CO\cdot S\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO_2H$ *(S. 299)*. *B.* Aus thiocarbamidsaurem Ammonium und dem Natriumsalz der β-Jod-propionsäure (HOLMBERG, *B.* **47**, 163). — F: 148—150°.

Thiocarbonyl-bis-thiohydracrylsäure $C_7H_{10}O_4S_3 = SC(S\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO_2H)_2$ *(S. 300)*. *B.* {Aus Kaliumtrithiocarbonat .... (BILLMANN, *A.* **348**, 138}; HOLMBERG, *B.* **47**, 164). — Goldgelbe Blätter oder Tafeln (aus Wasser). F: 109,5—110°. — Liefert beim Erhitzen mit Anilin β-Mercapto-propionsäure und N.N'-Diphenyl-thioharnstoff. — $BaC_7H_8O_4S_3 + 4H_2O$. Gelbe, prismatische Nadeln (aus Wasser).

Diäthyldisulfid-β.β'-dicarbonsäurediäthylester, Dithiodihydracrylsäure-diäthylester $C_{10}H_{18}O_4S_2 = C_2H_5\cdot O_2C\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot S\cdot S\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ *(S. 301)*. D_4^{16}: 1,1532; n_α^{16}: 1,49337; n_D^{16}: 1,49650; n_β^{16}: 1,50415 (PRICE, TWISS, *Soc.* **101**, 1260).

4. Oxycarbonsäuren $C_4H_8O_3$.

1. ***α-Oxy-buttersäure*** (inaktive Form) $C_4H_8O_3 = CH_3\cdot CH_2\cdot CH(OH)\cdot CO_2H$ *(S. 302)*. *B.* Aus α-Benzoyloxy-buttersäureamid durch Einw. von verd. Natronlauge (ALOY, RABAUT, *Bl.* [4] **13**, 459). Kinetik der Bildung aus α-Chlor- und α-Brom-buttersäure durch Einw. von Wasser und ihre Beeinflussung durch $AgNO_3$, Säuren und Alkalien: SENTER, *Soc.* **95**, 1830; **97**, 355; HOLMBERG, *Ph. Ch.* **80**, 590; **84**, 451; SIMPSON, *Am. Soc.* **40**, 679. — Einfluß von Ammoniak auf die elektrische Leitfähigkeit: CALCAGNI, BERNARDINI, *R. A. L.* [5] **20 II**, 265; *G.* **43 I**, 6. Elektrolytische Dissoziationskonstante k: $7,5\times 10^{-5}$ (ANSCHÜTZ, MOTSCHMANN, *A.* **392**, 124). Zerstäubungs-Elektrizität von α-Oxy-buttersäure enthaltenden Gemischen: CHRISTIANSEN, *Ann. Phys.* [4] **59**, 98. — Reaktion mit p-Nitrophenylhydrazin: DAKIN, *Biochem. J.* **10**, 317.

α-Acetoxy-buttersäure $C_6H_{10}O_4 = CH_3\cdot CH_2\cdot CH(O\cdot CO\cdot CH_3)\cdot CO_2H$. *B.* Aus α-Oxy-buttersäure und Acetylchlorid in der Kälte (ANSCHÜTZ, MOTSCHMANN, *A.* **392**, 103). — Krystalle (aus CS_2). F: 43°. Siedet im Kathodenlichtvakuum bei 89°. — Geschwindigkeit der Verseifung durch Natronlauge: A., M.

α-Oxy-buttersäureäthylester $C_6H_{12}O_3 = CH_3\cdot CH_2\cdot CH(OH)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ *(S. 304)*. Geschwindigkeit der Hydrolyse durch Salzsäure und durch Natronlauge: DEAN, *C.* **1914 I**, 2092.

γ-Chlor-α-oxy-buttersäure $C_4H_7O_3Cl = CH_2Cl\cdot CH_2\cdot CH(OH)\cdot CO_2H$. *B.* Aus β-Chlor-propionaldehyd in Äther durch Einw. von KCN und NH_4Cl in Wasser und Behandlung des Reaktionsproduktes mit konz. Salzsäure (RASKE, *B.* **45**, 728). — Platten (aus Äther + Petroläther oder Chloroform). F: 58° nach vorherigem Sintern. Fast unlöslich in Petroläther, leicht löslich in Wasser, Alkohol, Äther, heißem Chloroform. — Geht beim Kochen mit Wasser in α.γ-Dioxy-buttersäure bezw. deren Lacton über. — $NH_4C_4H_6O_3Cl$. Blättchen. Sehr leicht löslich in Wasser, löslich in Alkohol, unlöslich in Äther. Wandelt sich beim Aufbewahren in das Lacton der α.γ-Dioxy-buttersäure um.

β.β.γ-Tribrom-α-oxy-buttersäure $C_4H_5O_3Br_3 = CH_2Br\cdot CBr_2\cdot CH(OH)\cdot CO_2H$. *B.* Aus 2-Brom-1-oxy-propen-(2)-carbonsäure-(1) und Brom (LESPIEAU, *C. r.* **153**, 952). — Krystalle (aus Benzol oder Wasser). F: 140—141°. — Wird durch Kalilauge zersetzt.

β.γ.γ-Tribrom-α-oxy-buttersäure (?) $C_4H_5O_3Br_3 = CHBr_2\cdot CHBr\cdot CH(OH)\cdot CO_2H$(?). *B.* Aus α.β.β-Tribrom-propionaldehyd (vgl. Ergw. Bd. I, S. 335) durch Anlagerung von HCN und Verseifung des Reaktionsproduktes (LESPIEAU, *C. r.* **153**, 952). — Krystalle (aus Benzol oder Ligroin). F: 104—105°. — Wird durch Kalilauge zersetzt.

α-[Äthylxanthogen]-buttersäure $C_7H_{12}O_3S_2 = CH_3\cdot CH_2\cdot CH(S\cdot CS\cdot O\cdot C_2H_5)\cdot CO_2H$ *(S. 306)*. *B.* Aus Äthylbrommalonsäure durch Umsetzung mit Kaliumxanthogenat und Erhitzen der entstandenen Äthylxanthogen-äthylmalonsäure mit Wasser (BILLMANN, MADSEN, *A.* **402**, 336). — F: 56—57°.

Dipropylsulfid-α.α'-dicarbonsäure, α.α'-Thio-dibuttersäure $C_8H_{14}O_4S = HO_2C\cdot CH(C_2H_5)\cdot S\cdot CH(C_2H_5)\cdot CO_2H$ *(S. 306)*.

S. 306, Z. 20 v. u. statt „J. pr. [2] **32**" *lies „J. pr. [2]* **33**".

Dipropyldisulfid-α.α'-dicarbonsäurediäthylester, α.α'-Dithio-dibuttersäurediäthylester $C_{12}H_{22}O_4S_2 = C_2H_5\cdot O_2C\cdot CH(C_2H_5)\cdot S\cdot S\cdot CH(C_2H_5)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ *(S. 307)*. D_4^{16}: 1,0992; n_α^{16}: 1,48448; n_D^{16}: 1,48753; n_β^{16}: 1,49524 (PRICE, TWISS, *Soc.* **101**, 1260).

2. ***β-Oxy-buttersäure*** $C_4H_8O_3 = CH_3 \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot CO_2H$.

a) ***Rechtsdrehende β-Oxy-buttersäure, d-β-Oxy-buttersäure*** $C_4H_8O_3 = CH_3 \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ *(S. 307)*. *B.* Aus dem Nitril durch Erhitzen mit konz. Salzsäure (ABDERHALDEN, EICHWALD, *B.* **51**, 1321). Aus l-β-Amino-buttersäure durch Einw. von HNO_2 oder aus l-β-Amino-buttersäuremethylester durch Einw. von HNO_2 und nachfolgende Verseifung (E. FISCHER, SCHEIBLER, *C.* **1911** II, 443; *A.* **383**, 349). — $NaC_4H_7O_3$. Krystalle (aus Alkohol) (F., SCH.). — Chininsalz $C_{20}H_{24}O_2N_2 + C_4H_8O_3 + H_2O$. Nadeln (aus Wasser). Schmilzt lufttrocken bei 108—114°, wasserfrei bei 126,5—127,5°; $[\alpha]_D^{17}$: —126,2° (in Alkohol; c = 3) (MC KENZIE, *Soc.* **81**, 1406). — Strychninsalz. Prismen (aus Äthylacetat). Zersetzt sich bei 250°; $[\alpha]_D^{18}$: —33,8° (in Alkohol; c = 1) (MC K., *Soc.* **81**, 1405).

d-β-Oxy-buttersäurenitril, d-β-Oxy-butyronitril $C_4H_7ON = CH_3 \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot CN$. *B.* Aus rechtsdrehendem Bromisopropylalkohol (Ergw. Bd. I, S. 185) und KCN (ABDERHALDEN, EICHWALD, *B.* **51**, 1321). — Kp_{15}: 99—100°. $[\alpha]_D^{18}$: +8,78° (in Wasser; p = 7).

b) ***Linksdrehende β-Oxy-buttersäure, l-β-Oxy-buttersäure*** $C_4H_8O_3 = CH_3 \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ *(S. 307)*. *V.* u. *B.* Vorkommen und Bildung im normalen menschlichen und tierischen Organismus: MARRIOTT, *J. biol. Chem.* **18**, 513; SASSA, *Bio. Z.* **59**, 369; im diabetischen Organismus: H. G. WELLS, Chemical Pathology, 5. Aufl. [Philadelphia und London 1925], S. 637; O. FÜRTH, Lehrbuch der physiologischen und pathologischen Chemie, Bd. II [Leipzig 1928], S. 396; E. ABDERHALDEN, Lehrbuch der physiologischen Chemie, 5. Aufl., Bd. I [Berlin und Wien 1923], S. 189; C. v. NOORDEN, S. ISAAC, Die Zuckerkrankheit, 8. Aufl. [Berlin 1927], S. 188; BAER, BLUM, *Ar. Pth.* **62**, 129; KENNAWAY, *Biochem. J.* **8**, 355; **12**, 120; SASSA, *Bio. Z.* **59**, 370; RINGER, JONAS, *J. biol. Chem.* **14**, **44**; R., FRANKEL, JONAS, *J. biol. Chem.* **14**, 529; CZAPSKI, *Ar. Pth.* **77**, 218; KERTESS, *H.* **106**, 258. — l-β-Oxy-buttersäure entsteht aus dl-β-Oxy-buttersäure im normalen tierischen Organismus (DAKIN, *J. biol. Chem.* **8**, 104; vgl. MARRIOTT, *J. biol. Chem.* **18**, 244). Entsteht aus Acetessigsäure im normalen tierischen Organismus oder durch Einw. tierischer Organe oder Organextrakte (DAKIN, *C.* **1910** II, 327; *J. biol. Chem.* **8**, 102; WAKEMAN, DAKIN, *J. biol. Chem.* **8**, 105; FRIEDMANN, MAASE, *Bio. Z.* **27**, 474; v. LAGERMARK, *Bio. Z.* **55**, 458; MARRIOTT, *J. biol. Chem.* **18**, 241; WILDER, *J. biol. Chem.* **31**, 59). Aus Crotonsäure durch Einw. von Hunde-Leberbrei in Gegenwart von Sauerstoff (FRIEDMANN, MAASE, *Bio. Z.* **55**, 452; F., *Bio. Z.* **61**, 282). Über Bildung bei der Durchblutung einer überlebenden Hundeleber unter Zusatz von Isovaleriansäure vgl. F., M., *Bio. Z.* **27**, 480. — Durch Erhitzen von l-β-Oxy-buttersäurenitril mit konz. Salzsäure (ABDERHALDEN, EICHWALD, *B.* **51**, 1321). In optisch unreiner Form aus stark racemisiertem d-β-Amino-buttersäuremethylester durch Einw. von salpetriger Säure und Verseifung des Reaktionsproduktes (E. FISCHER, SCHEIBLER, *A.* **383**, 353).

Darstellung aus dem Harn von Diabetikern: F. HOPPE-SEYLER, H. THIERFELDER, Handbuch der physiologisch- und pathologisch-chemischen Analyse, 9. Aufl. [Berlin 1924], S. 88; vgl. a. SHAFFER, MARRIOTT, *J. biol. Chem.* **16**, 268. — Verteilung zwischen Essigester und konz. $(NH_4)_2SO_4$-Lösung: OHLSSON, *Bio. Z.* **77**, 232. Elektrolytische Dissoziationskonstante k bei 22°: $3,86 \times 10^{-5}$ (MICHAELIS, GARMENDIA, *Bio. Z.* **67**, 193). — Verhalten im Organismus des Hundes: WILDER, *J. biol. Chem.* **31**, 59. Einfluß auf die Zuckerausscheidung phlorrhizinvergifteter Kaninchen: GEELMUYDEN, *H.* **73**, 176. Verhalten bei der Durchströmung der überlebenden Leber: BAER, MEYERSTEIN, *Ar. Pth.* **63**, 441; PRIBRAM, *C.* **1912** I, 1482; MOCHIZUKI, *Bio. Z.* **55**, 448. Das Natriumsalz der l-β-Oxybuttersäure entwickelt in wäßr. Lösung mit Hefe CO_2 (NEUBERG, TIR, *Bio. Z.* **32**, 325).

Nachweis und Bestimmung. Literatur: G. EMBDEN, E. SCHMITZ in E. ABDERHALDEN, Handbuch der biologischen Arbeitsmethoden, Abt. IV, Teil 5, Heft 2 [Berlin-Wien 1924], S. 222; C. NEUBERG, Der Harn [Berlin 1911], S. 254; F. HOPPE-SEYLER, H. THIERFELDER, Handbuch der physiologisch- u. pathologisch-chemischen Analyse, 9. Aufl. [Berlin 1924], S. 741 ff. Die Bestimmung durch Ermittlung der Drehung erfolgt nach Extraktion des mit $(NH_4)_2SO_4$ und 25%iger Schwefelsäure versetzten Harns mit Äther (WEILAND, *C.* **1913** I, 322) oder mit Essigester (OHLSSON, *Bio. Z.* **77**, 238). Bestimmung durch Ermittlung des bei der Oxydation mit Chromsäure entstehenden Acetons (SHAFFER, *J. biol. Chem.* **5**, 211; *C.* **1908** II, 291): COOKE, GORSLIN, *J. biol. Chem.* **10**, 291; SHAFFER, MARRIOTT, *J. biol. Chem.* **16**, 265; MARRIOTT, *J. biol. Chem.* **16**, 293; **18**, 511; FOLIN, DENIS, *J. biol. Chem.* **18**, 268; KENNAWAY, *Biochem. J.* **8**, 230; SASSA, *Bio. Z.* **59**, 366; VAN SLYKE, *J. biol. Chem.* **32**, 455; v. SL., FITZ, *J. biol. Chem.* **32**, 495; **39**, 23; ENGFELDT, *H.* **99**, 166, 207, 222; SHORT, *J. biol. Chem.* **41**, 512. Bestimmung in Harn und Blut durch Behandlung mit 60%iger Schwefelsäure und Titration der entstandenen Crotonsäure mit Brom und Thiosulfat: SHINDO, vgl. SCHLOSSMANN, MURSCHHAUSER, *Bio. Z.* **56**, 396 Anm. 1; PRIBRAM, *C.* **1912** I, 1509; SASSA, *Bio. Z.* **59**, 367. Bestimmung neben Milchsäure: MONDSCHEIN, *Bio. Z.* **42**, 99.

$NaC_4H_7O_3$. $[\alpha]_D^{18}$: —13,28° (in Wasser; p = 7,5) (ABDERHALDEN, EICHWALD, *B.* **51**, 1321). — Zinksalz. Leicht löslich in Alkohol und Wasser (SHAFFER, MARRIOTT, *J. biol.*

Chem. 16, 268). — $CaZn(C_4H_7O_3)_4$ (SH., M., J. biol. Chem. 16, 269; ENGFELDT, H. 99, 180). Nadeln (aus Wasser). F: ca. 240° (Zers.); löslich in ca. 10 Tln. Wasser, schwer löslich in Alkohol; $[\alpha]_D^{20}$: —16,26° (in Wasser; c = 3—8) (SH., M.). — Chininsalz $C_{20}H_{24}O_2N_2+C_4H_8O_3+4^1/_2H_2O$. Nadeln (aus Wasser). Schmilzt lufttrocken bei 60—70°, wasserfrei bei 124,5—125,5°; $[\alpha]_D^{15}$: —129,9° (in Alkohol; c = 3); leicht löslich in Alkohol, ziemlich in Chloroform, schwer in heißem Äther (Mc KENZIE, Soc. 81, 1403).

l-β-Oxy-buttersäuremethylester $C_5H_{10}O_3 = CH_3\cdot CH(OH)\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot CH_3$ *(S. 308)*. B. {Aus der linksdrehenden β-Oxy-buttersäure ...... E. FISCHER, SCHEIBLER, B. 42, 1221}; A. 383, 358). — Beim Erhitzen mit Crotonsäuremethylester in Gegenwart von Kalium auf 120° entsteht eine linksdrehende Verbindung vom Kp_{12}: ca. 145° (SCH., B. 48, 1444).

l-β-Oxy-buttersäurenitril, l-β-Oxy-butyronitril $C_4H_7ON = CH_3\cdot CH(OH)\cdot CH_2\cdot CN$. B. Aus linksdrehendem Bromisopropylalkohol (Ergw. Bd. I, S. 185) und KCN in Alkohol (ABDERHALDEN, EICHWALD, B. 51, 1321). — Kp_{15}: 99—100°. $[\alpha]_D^{19}$: —10,03° (in Wasser; p = 7,5).

c) ***Inaktive β-Oxy-buttersäure, dl-β-Oxy-buttersäure*** $C_4H_8O_3 = CH_3\cdot CH(OH)\cdot CH_2\cdot CO_2H$ *(S. 308)*. B. Aus β-Butyrolacton (Syst. No. 2459) durch Einw. von Wasser oder Alkalien (JOHANSSON, B. 48, 1265; C. 1916 II, 557). Aus Crotonsäure in neutraler wäßr. Lösung im ultravioletten Licht der Quecksilberlampe (STOERMER, STOCKMANN, B. 47, 1791). Aus Aldol und Bromwasser bei Zimmertemperatur (ANDERSON, Am. 49, 183). Bei der Oxydation von Buttersäure mit alkal. $KMnO_4$-Lösung (PRZEWALSKI, Ж. 45, 898; J. pr. [2] 88, 500). Über Bildung von β-Oxy-buttersäure bei der Einw. dunkler elektrischer Entladungen auf Acetaldehyd in Gegenwart von Wasserstoff vgl. BESSON, FOURNIER, C. r. 150, 1240. — dl-β-Oxy-buttersäure enthält beträchtliche Mengen anhydridartiger Verbindungen, die auch in verdünnter wäßriger Lösung sehr beständig sind (ENGFELDT, H. 99, 176). — Verbrennungswärme bei konstantem Druck: 4693 cal/g (EMERY, BENEDICT, C. 1911 II, 1461). Verteilung zwischen Äther und Wasser, Essigester und Wasser und zwischen Essigester und gesättigter $MgSO_4$-Lösung: OHLSSON, Bio. Z. 77, 232. Die elektrische Leitfähigkeit wird durch Zusatz von Borsäure erniedrigt (BÖESEKEN, R. 35, 217). Elektrolytische Dissoziationskonstante k: $5,1\times10^{-5}$ (ANSCHÜTZ, MOTSCHMANN, A. 392, 124), $3,4\times10^{-5}$ (Bö). Zerstäubungs-Elektrizität von β-Oxy-buttersäure enthaltenden Gemischen: CHRISTIANSEN, Ann. Phys. [4] 59, 98. — Bakterielle Oxydation zu Acetaldehyd und Aceton: BIERRY, PORTIER, C. r. 166, 1055. Verhalten im tierischen Organismus: DAKIN, J. biol. Chem. 8, 97; vgl. MARRIOTT, J. biol. Chem. 18, 244.

β-Methoxy-buttersäure $C_5H_{10}O_3 = CH_3\cdot CH(O\cdot CH_3)\cdot CH_2\cdot CO_2H$ *(S. 308)*. B. Aus Crotonsäure und Methanol im ultravioletten Licht (STOERMER, STOCKMANN, B. 47, 1791). — Kp: 212—214°; Kp_{20}: 117—118°. — $AgC_5H_9O_3$.

β-Äthoxy-buttersäure $C_6H_{12}O_3 = CH_3\cdot CH(O\cdot C_2H_5)\cdot CH_2\cdot CO_2H$ *(S. 308)*. B. Aus Crotonsäure und Äthylalkohol im ultravioletten Licht (STOERMER, STOCKMANN, B. 47, 1792). — Kp_{14}: 113°. — Zerfällt bei der Destillation unter gewöhnlichem Druck in Crotonsäure und Äthylalkohol.

β-Acetoxy-buttersäure $C_6H_{10}O_4 = CH_3\cdot CH(O\cdot CO\cdot CH_3)\cdot CH_2\cdot CO_2H$. B. Aus β-Oxy-buttersäure durch Kochen mit Acetylchlorid (ANSCHÜTZ, MOTSCHMANN, A. 392, 106). Aus 3-Oxo-2.5-dimethyl-tetrahydrofuran durch Oxydation mit neutraler $KMnO_4$-Lösung (DUPONT, C. r. 154, 989; A. ch. [8] 30, 572). — $Kp_{0,5}$: 93—94° (A., M.). β-Acetoxy-buttersäure siedet nach DUPONT unter 12 mm Druck unzersetzt bei 132—133°; nach ANSCHÜTZ, MOTSCHMANN zerfällt sie hierbei in Essigsäure und Crotonsäure. D^{18}: 1,1346; n_D: 1,4282 (D.). — Geschwindigkeit der Verseifung mit Natronlauge: A., M.

β-Oxy-buttersäureäthylester $C_6H_{12}O_3 = CH_3\cdot CH(OH)\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ *(S. 309)*. B. Durch Reduktion von Acetessigester mit Wasserstoff in Gegenwart von Platinschwarz (VAVON, C. r. 155, 288; A. ch. [9] 1, 180). — Kp: 178—180° (DEAN, Am. J. Sci. [4] 37, 332; C. 1914 I, 2092); Kp: 180—185° (geringe Zersetzung); Kp_{15}: 76—77° (V.). D_4^{17}: 1,012; n_D^{17}: 1,422 (V.). — Geschwindigkeit der Verseifung durch Salzsäure und Natronlauge: PALOMAA, C. 1913 II, 1956; DEAN, C. 1914 I, 2092.

β-Oxy-buttersäureester des 1.3-Butylenglykols, β-Oxy-buttersäure-[γ-oxy-butylester] $C_8H_{16}O_4 = CH_3\cdot CH(OH)\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH(OH)\cdot CH_3$. B. Durch Erhitzen von Paraldol auf 170° im Rohr (OSTROMYSSLENSKI, Ж. 47, 1485; C. 1916 I, 780). — Gibt bei der katalytischen Zersetzung Erythren, Crotonsäure und Propylen.

β-Oxy-buttersäureamid, β-Oxy-butyramid $C_4H_9O_2N = CH_3\cdot CH(OH)\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH_2$. B. Aus β-Butyrolacton und Ammoniak (JOHANSSON, C. 1916 II, 557). — Prismen (aus Wasser). F: 84—87°.

γ-Chlor-β-oxy-buttersäureäthylester $C_6H_{11}O_3Cl = CH_2Cl\cdot CH(OH)\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ *(S. 310)*. B. {Aus γ-Chlor-β-oxy-buttersäurenitril .... (LESPIEAU, C. r. 127, 966; Bl. [3] 33, 463}; ROLLETT, H. 69, 62).

γ.γ.γ-Trichlor-β-oxy-buttersäure $C_4H_5O_3Cl_3$ = $CCl_3 \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ *(S. 310)*. Ist die von Kötz (*J. pr.* [2] 75, 483) als γ.γ.γ-Trichlor-crotonsäure beschriebene Verbindung *(Hptw. Bd. II, S. 418)*. — *B.* Aus Trichloräthyliden-malonester beim Kochen mit Salzsäure (v. Auwers, Schmidt, *B.* **46**, 491; vgl. Kötz, *J. pr.* [2] 75, 483). Man erhitzt 100 g Malonsäure, 141 g frisch destilliertes Chloral und 58 g Eisessig mehrere Stunden zum gelinden Sieden (v. Au., Sch., *B.* **46**, 487). — Nadeln (aus Benzol). F: 118—119°. Kp_{17}: 181° bis 188°. Leicht löslich in Wasser, Alkohol und Äther, schwer in Benzol, sehr wenig in Petroläther. — Liefert mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat γ.γ.γ-Trichlor-crotonsäure. Versuche zur Abspaltung von HCl: v. Au., Sch.

γ.γ.γ-Trichlor-β-acetoxy-buttersäure $C_6H_7O_4Cl_3$ = $CCl_3 \cdot CH(O \cdot CO \cdot CH_3) \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ *(S. 310)*. *B.* Aus γ.γ.γ-Trichlor-β-oxy-buttersäure und Acetylchlorid auf dem Wasserbad (v. Auwers, Schmidt, *B.* **46**, 489). — Nadeln (aus Ligroin). F: 97—99°. Leicht löslich in Alkohol, Äther, Benzol, schwer in Petroläther.

γ.γ.γ-Trichlor-β-oxy-buttersäuremethylester $C_5H_7O_3Cl_3$ = $CCl_3 \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot CH_3$ *(S. 310)*. Krystalle (aus Ligroin). Kp_{13}: 135—136° (v. Auwers, Schmidt, *B.* **46**, 488).

γ.γ.γ-Trichlor-β-acetoxy-buttersäuremethylester $C_7H_9O_4Cl_3$ = $CCl_3 \cdot CH(O \cdot CO \cdot CH_3) \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot CH_3$. *B.* Aus γ.γ.γ-Trichlor-β-oxy-buttersäure-methylester und 2 Tln. siedendem Essigsäureanhydrid (v. Auwers, Schmidt, *B.* **46**, 490). — Kp_{13}: 130°. $D_4^{14,5}$: 1,3937. $n_\alpha^{14,5}$: 1,4656; $n_D^{14,5}$: 1,468; $n_\beta^{14,5}$: 1,4742; $n_\gamma^{14,5}$: 1,4795.

γ.γ.γ-Trichlor-β-oxy-buttersäureäthylester $C_6H_9O_3Cl_3$ = $CCl_3 \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Aus der Säure und Alkohol in Gegenwart von HCl (v. Auwers, Schmidt, *B.* **46**, 488). — Nadeln (aus Ligroin). F: 56—57°. Kp_{12}: 143—144°. Leicht löslich in Alkohol und Äther, schwer in Ligroin.

γ.γ.γ-Trichlor-β-acetoxy-buttersäureäthylester $C_8H_{11}O_4Cl_3$ = $CCl_3 \cdot CH(O \cdot CO \cdot CH_3) \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. Kp_{10}: 134°; $D_4^{14,1}$: 1,3395; $n_\alpha^{14,1}$: 1,4622; $n_D^{14,1}$: 1,465; $n_\beta^{14,1}$: 1,4708; $n_\gamma^{14,1}$: 1,4761 (v. Auwers, Schmidt, *B.* **46**, 490).

β-Mercapto-buttersäure $C_4H_8O_2S$ = $CH_3 \cdot CH(SH) \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. *B.* Aus β-chlor- oder β-brom-buttersaurem Natrium durch Umsetzung mit Kaliumxanthogenat und Behandlung der entstandenen β-Äthylxanthogen-buttersäure mit konz. Ammoniak (Lovén, Johansson, *B.* **48**, 1257). Aus den stereoisomeren β.β'-Dithio-dibuttersäuren und Natriumamalgam (Johansson, *C.* **1916** II, 557). Über Bildung bei der Einw. von Kaliumsulfid auf β-Chlor-buttersäure vgl. Scheibler, *B.* **48**, 1444. — Farblose, übelriechende Flüssigkeit. Kp_{10}: 110—111°; schwer löslich in Wasser (J.). — Gibt mit Luftsauerstoff in ammoniakalischer Lösung in Gegenwart von $FeCl_3$ die stereoisomeren β.β'-Dithio-dibuttersäuren (Lovén, J., *B.* **48**, 1257), beim Erhitzen mit β-Butyrolacton die stereoisomeren β.β'-Thio-dibuttersäuren (J.).

β.β'-Thio-dibuttersäure $C_8H_{14}O_4S$ = $S[CH(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CO_2H]_2$.

a) Höherschmelzende Form. *B.* Neben der niedrigerschmelzenden β.β'-Thio-dibuttersäure aus β-Chlor-buttersäureäthylester durch Einw. von K_2S und nachfolgende Verseifung (Lovén, Johansson, *B.* **48**, 1260), aus β-Brom-buttersäureäthylester durch Einw. von KSH und nachfolgende Verseifung (L., J.), aus β-Chlor-buttersäure und K_2S (Scheibler, *B.* **48**, 1443), aus β-Butyrolacton und β-Mercapto-buttersäure bei 100° (J., *C.* **1916** II, 557). — Prismen. F: 84—85°. Löslich in ca. 2 Tln. Wasser bei Zimmertemperatur. — $BaC_8H_{12}O_4S$. Körniger Niederschlag (L., J.).

b) Niedrigerschmelzende Form. *B.* s. bei der höherschmelzenden Form. Krystalle (aus CCl_4). F: 62—64° (Lovén, Johansson, *B.* **48**, 1261). 1 Tl. Wasser löst ca. 3 Tle.

β.β'-Sulfon-dibuttersäure $C_8H_{14}O_6S$ = $O_2S[CH(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CO_2H]_2$. *B.* Aus der höherschmelzenden β.β'-Thio-dibuttersäure durch Oxydation mit $KMnO_4$ (Lovén, Johansson, *B.* **48**, 1261). — Tafeln (aus Wasser). F: 169,5—171°. Schwer löslich in kaltem Wasser. — $KC_8H_{13}O_6S$. Blätter. Sehr leicht löslich in Wasser.

β.β'-Dithio-dibuttersäure $C_8H_{14}O_4S_2$ = $HO_2C \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot S \cdot S \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CO_2H$.

a) β.β'-Dithio-dibuttersäure I. *B.* Neben β.β'-Dithio-dibuttersäure II durch Oxydation von β-Mercapto-buttersäure mit Luftsauerstoff in ammoniakalischer Lösung in Gegenwart von etwas $FeCl_3$; Trennung der Stereoisomeren über die Bariumsalze (Lovén, Johansson, *B.* **48**, 1257; vgl. J., *C.* **1916** II, 557). — Blätter. F: 117°; löslich in kaltem Wasser ca. 1:300; leicht löslich in Alkohol, Äther, Essigester, Aceton (L., J.). — Läßt sich durch l-Phenäthylamin nicht in opt.-akt. Komponenten spalten (L., J.). — $K_2C_8H_{12}O_4S_2 + H_2O$. Zerfließliche Nadeln (L., J.). — $BaC_8H_{12}O_4S_2 + 2H_2O$. Tafeln oder abgestumpfte Pyramiden; Löslichkeit in Wasser bei Zimmertemperatur ca. 5:100 (L., J.).

b) β.β'-Dithio-dibuttersäure II. *B.* s. bei der β.β'-Dithio-dibuttersäure I. Schuppen (aus wäßr. Aceton . F: 117—119° (Lovén, Johansson, *B.* **48**, 1259). Gibt mit der β.β'-Di-

thio-dibuttersäure I eine erhebliche Schmelzpunktsdepression. — $K_2C_8H_{12}O_4S_2$. Zerfließliche Krystalle. — $BaC_8H_{12}O_4S_2$. Kuglige Aggregate (aus Wasser).

3. ***γ-Oxy-buttersäure*** $C_4H_8O_3$ = $HO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$.

γ-Methoxy-buttersäure $C_5H_{10}O_3$ = $CH_3 \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. *B.* Durch Verseifung von γ-Methoxy-butyronitril (PALOMAA, *Ann. Acad. Sci. Fenn.* [A] **3**, No. 2, S. 9, 17; *C.* **1912** II, 596). — Kp: 227—228°; Kp_{105}: 153°. Elektrische Leitfähigkeit der Säure und des Natriumsalzes in Wasser: P. Dissoziationskonstante k bei 25°: $2,11 \times 10^{-5}$.

γ-Äthoxy-buttersäure $C_6H_{12}O_3$ = $C_2H_5 \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ *(S. 311)*. *B.* Aus γ-Äthoxy-butyronitril durch Verseifung (PALOMAA, *Ann. Acad. Sci. Fenn.* [A] **3**, No. 2, S. 18; *C.* **1912** II, 596). — Kp_{10}: 125—126°. D_4^{15}: 1,0238; D_4^{20}: 1,0195. Elektrische Leitfähigkeit der Säure und des Natriumsalzes in Wasser: P. Dissoziationskonstante k bei 25°: $2,0 \times 10^{-5}$.

γ-Methoxy-buttersäuremethylester $C_6H_{12}O_3$ = $CH_3 \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot CH_3$. *B.* Aus γ-Methoxy-buttersäure und Methanol in Gegenwart von Phosphorsäure (PALOMAA, *C.* **1913** II, 1959). — Kp_{767}: 162,5—163,5°. D_4^{15}: 0,9879. — Geschwindigkeit der Verseifung durch Salzsäure und durch Natronlauge: P., *C.* **1913** II, 1956; **1918** I, 1143.

γ-Äthoxy-buttersäuremethylester $C_7H_{14}O_3$ = $C_2H_5 \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot CH_3$. Kp_{760}: 175,5°; D_4^{15}: 0,9622 (PALOMAA, *C.* **1913** II, 1959). — Geschwindigkeit der Verseifung durch Salzsäure und durch Natronlauge: P., *C.* **1913** II, 1956; **1918** I, 1143.

γ-Methoxy-buttersäureamid, γ-Methoxy-butyramid $C_5H_{11}O_2N$ = $CH_3 \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH_2$. *B.* Aus γ-Methoxy-butyronitril durch Einw. von HCl in Eisessig (KILPI, *Ph. Ch.* **80**, 185). — F: 59,1°. — Geschwindigkeit der Hydrolyse durch Salzsäure bei 42°: K.

γ-Äthoxy-buttersäureamid, γ-Äthoxy-butyramid $C_6H_{13}O_2N$ = $C_2H_5 \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH_2$. F: 49,2° (KILPI, *Ph. Ch.* **80**, 185). — Geschwindigkeit der Hydrolyse durch Salzsäure bei 42°: K.

γ-Methoxy-buttersäurenitril, γ-Methoxy-butyronitril C_5H_9ON = $CH_3 \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CN$ *(S. 312)*. *B.* Aus Methyl-[γ-chlor-propyl]-äther und KCN in Gegenwart von KI in wäßrig-alkoholischer Lösung (PALOMAA, *Ann. Acad. Sci. Fenn.* [A] **3**, No. 2, S. 17). — Riecht angenehm (P.). Kp_{761}: 173,6—173,9°; D_4^{15}: 0,9222; D_4^{25}: 0,9131 (KILPI, *Ph. Ch.* **86**, 673). — Geschwindigkeit der Hydrolyse durch Salzsäure bei 110°: K.

γ-Äthoxy-buttersäurenitril, γ-Äthoxy-butyronitril $C_6H_{11}ON$ = $C_2H_5 \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CN$ *(S. 312)*. *B.* Aus Äthyl-[γ-chlor-propyl]-äther und KCN in Gegenwart von KI in wäßrig-alkoholischer Lösung (PALOMAA, *Ann. Acad. Sci. Fenn.* [A] **3**, No. 2, S. 18; *C.* **1912** II, 596). — Kp_9: 67°; D_4^{15}: 0,8990; D_4^{20}: 0,8946 (P.). Kp_{750}: 181,2—181,5°; D_4^{15}: 0,8995; D_4^{25}: 0,8904 (KILPI, *Ph. Ch.* **86**, 673). — Geschwindigkeit der Hydrolyse durch Salzsäure bei 74°: K.

γ-Methylthio-butyronitril C_5H_9NS = $CH_3 \cdot S \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CN$. *B.* Aus γ-Chlor-butyronitril und Natriummercaptid in absolut-alkoholischer Lösung (SCHNEIDER, KAUFMANN, *A.* **392**, 8). — Kp: 218°. — Gibt mit Natrium in absol. Alkohol Methyl-[δ-amino-butyl]-sulfid.

4. ***2-Oxy-propan-carbonsäure-(2), α-Oxy-isobuttersäure, Dimethylglykolsäure*** $C_4H_8O_3$ = $(CH_3)_2C(OH) \cdot CO_2H$ *(S. 313)*. *B.* Der Äthylester entsteht aus Oxalsäurediäthylester und $CH_3 \cdot MgI$ in Äther; Ausbeute 60% (HEPWORTH, *Soc.* **115**, 1207). Geschwindigkeit der Bildung aus dem Natriumsalz der α-Brom-isobuttersäure durch Einw. von Wasser bei 25°, 35° und 75°: SIMPSON, *Am. Soc.* **40**, 680. α-Oxy-isobuttersäure entsteht durch Oxydation von 2.5-Dimethyl-hexin-(3)-diol-(2.5) mit $KMnO_4$ in Aceton bei 0° (DUPONT, *C. r.* **150**, 1524; *A. ch.* [8] **30**, 531). Bei der Oxydation von Proteinen mit konz. Salpetersäure (MÖRNER, *H.* **98**, 90). — F: 79° (ALOY, RABAUT, *C. r.* **156**, 1548; WIGHTMAN, JONES, *Am.* **46**, 80), 81° (Mö.). Kp_{12}: 114° (MEERWEIN, *A.* **396**, 250). Elektrische Leitfähigkeit wäßr. Lösungen zwischen 0° und 65°: W., J., *Am.* **46**, 80; **48**, 331; in absol. Alkohol zwischen 15° und 35°: LLOYD, WIESEL, JONES, *Am. Soc.* **38**, 124; Leitfähigkeit von Gemischen mit NH_3 bei 25°: CALCAGNI, BERNARDINI, *R. A. L.* [5] **20** II, 266; *G.* **43** I, 7; von Gemischen mit $Be(OH)_2$ bei 25°: CALCAGNI, *R. A. L.* [5] **21** II, 349; *G.* **43** I, 18. Die elektrische Leitfähigkeit wird durch Zusatz von Borsäure stark gesteigert (BÖESEKEN, *R.* **35**, 219; Bö., KALSHOVEN, *R.* **37**, 141). Elektrolytische Dissoziationskonstante k bei 25°: $1,06 \times 10^{-4}$ (W., J., *Am.* **46**, 110), $1,07 \times 10^{-4}$ (Bö., *R.* **35**, 220). — Reaktion mit p-Nitro-phenylhydrazin: DAKIN, *Biochem. J.* **10**, 317. Über Harnsäure-Bildung aus Kalbsleber in Gegenwart von α-Oxy-isobuttersäure vgl. TRAETTA-MOSCA, MIZZENMACHER, *G.* **40** II, 378. — Nachweis als p-Nitro-benzylester (F: 80,5°): LYONS, REID, *Am. Soc.* **39**, 1732. — $NaC_4H_7O_3$. Elektrisches Leitvermögen wäßr. Lösungen zwischen 0° und 65°: W., J., *Am.* **46**, 67; **48**, 324. — Berylliumsalze. Durch Leitfähigkeitsmessungen an Gemischen von α-Oxy-isobuttersäure mit $Be(OH)_2$ wird die Existenz von Salzen mit 0,5 und 1 Mol BeO nachgewiesen (C., *R. A. L.* [5] **21** II, 349, 449; *G.* **43** I, 18).

α-Methoxy-isobuttersäure $C_5H_{10}O_3 = CH_3\cdot O\cdot C(CH_3)_2\cdot CO_2H$. Kinetik der Bildung aus α-Brom-isobuttersäure und $NaO\cdot CH_3$ in Methanol bei 44°: MADSEN, *Ph. Ch.* **92**, 108. — Elektrolytische Dissoziationskonstante k bei 25°: $1,24\times10^{-4}$ (an unreinem Präparat gemessen) (PALOMAA, *C.* **1912** II, 595).

α-Äthoxy-isobuttersäure $C_6H_{12}O_3 = C_2H_5\cdot O\cdot C(CH_3)_2\cdot CO_2H$ *(S. 314)*. *B.* Man setzt Dichlor-äthoxy-essigsäureäthylester mit Methylzinkjodid in Benzol bei 0° um und verseift den erhaltenen α-Äthoxy-isobuttersäureäthylester mit alkoh. Kalilauge (BLAISE, PICARD, *Bl.* [4] **11**, 588; *C. r.* **152**, 447). — Kp_{14}: 99°. — $NaC_6H_{11}O_3$. Nadeln (aus Alkohol + Äther). Leicht löslich in Alkohol und Wasser. — $Cu(C_6H_{11}O_3)_2 + H_2O$. Grüne Nadeln. — $Ca(C_6H_{11}O_3)_2$. Nadeln.

α-Formyloxy-isobuttersäure $C_5H_8O_4 = HCO_2\cdot C(CH_3)_2\cdot CO_2H$. *B.* Aus α-Oxy-isobuttersäure und einem Überschuß eines Gemisches aus Ameisensäure und Essigsäureanhydrid bei —20° (BLAISE, *C. r.* **154**, 1087; *Bl.* [4] **15**, 663). — Nadeln oder Tafeln (aus Benzol). F: 64° bis 65°. Kp_{15}: 125—126°. — Wird durch die Feuchtigkeit der Luft rasch verseift.

α-Acetoxy-isobuttersäure $C_6H_{10}O_4 = CH_3\cdot CO_2\cdot C(CH_3)_2\cdot CO_2H$. *B.* Aus α-Oxy-isobuttersäure durch Erhitzen mit Essigsäureanhydrid (ANSCHÜTZ, MOTSCHMANN, *A.* **392**, 108). — Nadeln (aus CS_2). F: 61°. — Geschwindigkeit der Verseifung durch Natronlauge: A., M.

α-Chloracetoxy-isobuttersäure $C_6H_9O_4Cl = CH_2Cl\cdot CO_2\cdot C(CH_3)_2\cdot CO_2H$. *B.* Aus Chloracetylchlorid und α-Oxy-isobuttersäure in Benzol bei Gegenwart von Diäthylanilin (BLAISE, *C. r.* **155**, 48; *Bl.* [4] **15**, 669). — Krystalle (aus Toluol + Petroläther). F: 75°. Leicht löslich in heißem Toluol.

α-Dichloracetoxy-isobuttersäure $C_6H_8O_4Cl_2 = CHCl_2\cdot CO_2\cdot C(CH_3)_2\cdot CO_2H$. *B.* Aus Dichloracetylchlorid und α-Oxy-isobuttersäure auf dem Wasserbad oder bei Gegenwart von Diäthylanilin in der Kälte (BLAISE, *C. r.* **155**, 1252; *Bl.* [4] **15**, 729). — Krystalle (aus Benzol). F: 95°. Leicht löslich in Benzol und Petroläther, sehr leicht in Alkohol, Äther, schwer in kaltem Wasser. — Wird durch Wasser ziemlich leicht verseift.

α-Trichloracetoxy-isobuttersäure $C_6H_7O_4Cl_3 = CCl_3\cdot CO_2\cdot C(CH_3)_2\cdot CO_2H$. *B.* Aus Trichloracetylchlorid und α-Oxy-isobuttersäure auf dem Wasserbad (BLAISE, *Bl.* [4] **15**, 735; *C. r.* **155**, 1253). — Krystalle (aus Benzol). F: 117°. Ziemlich leicht löslich in kaltem, leicht in heißem Benzol.

α-[α-Chlor-butyryloxy]-isobuttersäure $C_8H_{13}O_4Cl = CH_3\cdot CH_2\cdot CHCl\cdot CO_2\cdot C(CH_3)_2\cdot CO_2H$. *B.* Aus α-Chlor-buttersäurechlorid und α-Oxy-isobuttersäure in Benzol bei Gegenwart von Diäthylanilin (BLAISE, *C. r.* **155**, 48; *Bl.* [4] **15**, 670). — Krystalle (aus Petroläther). F: 61—62°. Sehr leicht löslich in Benzol, leicht in Petroläther.

α-Äthoxalyloxy-isobuttersäure $C_8H_{12}O_6 = C_2H_5\cdot O_2C\cdot CO_2\cdot C(CH_3)_2\cdot CO_2H$. *B.* Aus Äthoxalylchlorid und α-Oxy-isobuttersäure bei 60—100° (BLAISE, *C. r.* **157**, 1442; *Bl.* [4] **19**, 12). — Krystalle (aus Petroläther). F: 83°. Krystallisiert aus Benzol mit Krystallbenzol.

Succinyl-bis-[α-oxy-isobuttersäure] $C_{12}H_{18}O_8 = HO_2C\cdot C(CH_3)_2\cdot O\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO\cdot O\cdot C(CH_3)_2\cdot CO_2H$. *B.* Aus Succinylchlorid und α-Oxy-isobuttersäure auf dem Wasserbad (BLAISE, *C. r.* **158**, 505). — Krystalle. F: 195°.

Diisopropyläther-$\alpha.\alpha'$-dicarbonsäure, Tetramethyldiglykolsäure $C_8H_{14}O_5 = HO_2C\cdot C(CH_3)_2\cdot O\cdot C(CH_3)_2\cdot CO_2H$. Die Beziehung zur gleichformulierten Säure des *Hptw. (S. 314)* ist unbekannt. — *B.* Durch Oxydation von 3-Oxo-2.2.5.5-tetramethyl-tetrahydrofuran mit $KMnO_4$ in neutraler Lösung (DUPONT, *C. r.* **154**, 987; *A. ch.* [8] **30**, 567). — Krystalle (aus Wasser). F: 153—155°. Sehr leicht löslich in Alkohol, weniger in Wasser und Äther, sehr wenig in Benzol und Toluol. — Zersetzt sich bei der Destillation. Wird durch H_2SO_4 oder P_2O_5 unter Bildung von CO und Aceton zersetzt. — $PbC_8H_{12}O_5 + 3,5H_2O$. Nadeln (aus Wasser). F: 266°. Verliert sein Krystallwasser bei 150° und nimmt es an feuchter Luft wieder auf.

Hydroxylamin-O-α-isobuttersäure $C_4H_9O_3N = (CH_3)_2C(O\cdot NH_2)\cdot CO_2H$ *(S. 315)*. S. 315 Z. 9 v. o. nach „*100°*" füge hinzu: „*; man schüttelt es mit der doppeltmolekularen Menge frisch gefälltem Silberoxyd und zersetzt die filtrierte Lösung des Silbersalzes mit H_2S*".

S. 315, Z. 11 v. o. füge hinzu: „*—$C_4H_9O_3N + HCl$. Prismen. F: 160—162°. Leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol.*"

α-Oxy-isobuttersäuremethylester $C_5H_{10}O_3 = (CH_3)_2C(OH)\cdot CO_2\cdot CH_3$. Kp: 137° (MEERWEIN, *A.* **396**, 251). Mit Wasser in jedem Verhältnis mischbar. — Gibt mit 4 Mol Propylmagnesiumbromid in Äther $\alpha.\alpha$-Dimethyl-$\alpha'.\alpha'$-dipropyl-äthylenglykol, $\alpha.\alpha$-Dimethyl-α'-propyl-äthylenglykol und Propylen (M., *A.* **419**, 136).

α-Methoxy-isobuttersäuremethylester $C_6H_{12}O_3 = CH_3\cdot O\cdot C(CH_3)_2\cdot CO_2\cdot CH_3$. Magnetische Susceptibilität: PASCAL, *Bl.* [4] **9**, 182.

α-Oxy-isobuttersäureäthylester $C_6H_{12}O_3 = (CH_3)_2C(OH)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ *(S. 315)*. *B.* s. bei α-Oxy-isobuttersäure S. 118. — Geschwindigkeit der Verseifung in saurer und alkalisches Lösung: PALOMAA, *C.* **1913** II, 1956; DEAN, *C.* **1914** I, 2092.

α-Äthoxy-isobuttersäureäthylester $C_8H_{16}O_3 = C_2H_5\cdot O\cdot C(CH_3)_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ *(S. 315)*. *B.* s. bei α-Äthoxy-isobuttersäure, S. 119. — $Kp_{12,5}$: 54° (BLAISE, PICARD, *Bl.* [4] **11**, 588).

Tetramethyldiglykolsäurediäthylester $C_{12}H_{22}O_5 = C_2H_5\cdot O_2C\cdot C(CH_3)_2\cdot O\cdot C(CH_3)_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. Kp_{14}: 114°. D^{16}: 1,0173. n_D: 1,4292 (DUPONT, *C. r.* **154**, 988; *A. ch.* [8] **30**, 570).

α-Formyloxy-isobutyrylchlorid $C_5H_7O_3Cl = HCO_2\cdot C(CH_3)_2\cdot COCl$. *B.* Aus α-Formyloxy-isobuttersäure und überschüssigem $SOCl_2$ auf dem Wasserbade (BLAISE, *C. r.* **154**, 1087; *Bl.* [4] **15**, 664). — Kp_{14}: 53,5—54°. — Gibt mit Propylzinkjodid in Toluol bei —20° 4.4-Dimethyl-2-propyl-1.3-dioxolon-(5) $\begin{matrix} CO-O \\ (CH_3)_2C-O \end{matrix}\!\!>CH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_3$ (Syst. No. 2738).

α-Chloracetoxy-isobutyrylchlorid $C_6H_8O_3Cl_2 = CH_2Cl\cdot CO_2\cdot C(CH_3)_2\cdot COCl$. *B.* Aus α-Chloracetoxy-isobuttersäure und $SOCl_2$ auf dem Wasserbad (BLAISE, *C. r.* **155**, 48; *Bl.* [4] **15**, 669). — Kp_{12}: 97°. — Liefert mit Propylzinkjodid in Toluol bei —5° bis —10° die Verbindungen $\begin{matrix} (CH_3)_2C-O-C(CH_2Cl)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_3 \\ CO-\!\!-O \end{matrix}$ und $\begin{matrix} (CH_3)_2C-O-CH\cdot CH_2Cl \\ CO-\!\!-O \end{matrix}$ (Syst. No. 2738).

α-Dichloracetoxy-isobutyrylchlorid $C_6H_7O_3Cl_3 = CHCl_2\cdot CO_2\cdot C(CH_3)_2\cdot COCl$. Kp_{12}: 103° (BLAISE, *C. r.* **155**, 1252; *Bl.* [4] **15**, 730). — Gibt mit Äthylzinkjodid in Toluol zwischen 5° und 15° die Verbindung $\begin{matrix} (CH_3)_2C-O-C(CHCl_2)\cdot CH_2\cdot CH_3 \\ CO-\!\!-O \end{matrix}$ (Syst. No. 2738).

α-Trichloracetoxy-isobutyrylchlorid $C_6H_6O_3Cl_4 = CCl_3\cdot CO_2\cdot C(CH_3)_2\cdot COCl$. Kp_{13}: 107°; Kp_{18}: 113° (BLAISE, *Bl.* [4] **15**, 735; *C. r.* **155**, 1253). — Liefert mit Methylzinkjodid die Verbindung $\begin{matrix} (CH_3)_2C-O-C(CH_3)\cdot CCl_3 \\ CO-\!\!-O \end{matrix}$ (Syst. No. 2738).

α-[α-Chlor-butyryloxy]-isobutyrylchlorid $C_8H_{12}O_3Cl_2 = CH_3\cdot CH_2\cdot CHCl\cdot CO_2\cdot C(CH_3)_2\cdot COCl$. Kp_{11}: 106° (BLAISE, *C. r.* **155**, 48; *Bl.* [4] **15**, 670). — Gibt mit Äthylzinkjodid die Verbindung $\begin{matrix} (CH_3)_2C-O-C(C_2H_5)\cdot CHCl\cdot CH_2\cdot CH_3 \\ CO-\!\!-O \end{matrix}$ (Syst. No. 2738).

α-Äthoxalyloxy-isobutyrylchlorid $C_8H_{11}O_5Cl = C_2H_5\cdot O_2C\cdot CO_2\cdot C(CH_3)_2\cdot COCl$. Kp_{17}: 120,5° (BLAISE, *C. r.* **157**, 1442; *Bl.* [4] **19**, 12).

Succinyl-bis-[α-oxy-isobutyrylchlorid] $C_{12}H_{16}O_6Cl_2 = ClCO\cdot C(CH_3)_2\cdot O\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO\cdot O\cdot C(CH_3)_2\cdot COCl$. Krystalle (aus Toluol + Petroläther). F: 62° (BLAISE, *C. r.* **158**, 505). — Zersetzt sich bei der Destillation unter vermindertem Druck. Gibt mit $C_2H_5\cdot ZnI$ die Verbindung $\begin{matrix} (CH_3)_2C-O-C(C_2H_5)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot (C_2H_5)C-O-C(CH_3)_2 \\ CO-\!\!-O \qquad\qquad\qquad O-\!\!-CO \end{matrix}$ (Syst. No. 3012), neben Produkten, welche bei Verseifung Äthyl-[α-oxy-isopropyl]-keton, α-Oxy-isobuttersäure und β-Propionyl-propionsäure liefern.

α-Oxy-isobuttersäure-isoamid (?), α-Oxy-isobutyriminohydrin (?) $C_4H_9O_2N = (CH_3)_2C(OH)\cdot C(:NH)\cdot OH(?)$ *(S. 315)* von ESCHWEILER (D. R. P. 97558; *C.* **1898** II, 527) ist als α-oxy-isobuttersaures Salz des α-Oxy-isobutyramidins (s. u.) erkannt worden (RULE, *Soc.* **113**, 3).

α-Acetoxy-isobuttersäurenitril, O-Acetyl-acetoncyanhydrin $C_6H_9O_2N = (CH_3)_2C(CN)\cdot O\cdot CO\cdot CH_3$ *(S. 317)*. Gibt in NH_3-haltigem Alkohol-Benzol-Gemisch beim Einleiten von H_2S α-Acetoxy-isobuttersäurethioamid (S. 121) (ALBERT, *B.* **48**, 471); analog entsteht mit H_2Se α-Acetoxy-isobuttersäureselenoamid (S. 121) (A., D. R. P. 273073; *C.* **1914** I, 1716; *Frdl.* **11**, 1132).

O-Carbäthoxy-Derivat des α-Oxy-isobuttersäurenitrils $C_7H_{11}O_3N = C_2H_5\cdot O_2C\cdot O\cdot C(CH_3)_2\cdot CN$. *B.* Aus Aceton, wäßr. KCN-Lösung und Chlorameisensäureäthylester (DAVIS, *Soc.* **97**, 951). — Farbloses Öl. Kp_{100}: 140—142°.

α-Oxy-isobutyramidin $C_4H_{10}ON_2 = (CH_3)_2C(OH)\cdot C(:NH)\cdot NH_2$ *(S. 317)*. Das α-oxy-isobuttersaure Salz des α-Oxy-isobutyramidins ist die im *Hptw.* *(Bd. III, S. 315)* als α-Oxy-isobutyriminohydrin (?) beschriebene Verbindung (RULE, *Soc.* **113**, 3).

β-Chlor-α-oxy-isobuttersäure $C_4H_7O_3Cl = (CH_3)(CH_2Cl)C(OH)\cdot CO_2H$ *(S. 317)*. Nadeln (aus siedendem Benzol). F: 110°. Sehr wenig löslich in kaltem Benzol (FOURNEAU, TIFFENEAU, *Bl.* [4] **15**, 24).

β-Chlor-α-oxy-isobuttersäureäthylester $C_6H_{11}O_3Cl = (CH_3)(CH_2Cl)C(OH)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ *(S. 317)*. Gibt mit Dimethylamin in Benzol bei 110° α-Oxy-β-dimethylamino-isobuttersäureäthylester (FOURNEAU, *Bl.* [4] **5**, 237; vgl. F., TIFFENEAU, *Bl.* [4] **15**, 21).

α.α'-Thio-diisobuttersäure $C_8H_{14}O_4S = HO_2C\cdot C(CH_3)_2\cdot S\cdot C(CH_3)_2\cdot CO_2H$ *(S. 319)*. F: 138° (HILDITCH, *B.* **44**, 3588).

α.α'-Thionyl-diisobuttersäure $C_8H_{14}O_5S = HO_2C\cdot C(CH_3)_2\cdot SO\cdot C(CH_3)_2\cdot CO_2H$. *B.* Aus α.α'-Thio-diisobuttersäure und H_2O_2 in Aceton (HILDITCH, *B.* **44**, 3588). — Tafeln (aus Alkohol). F: 186°.

α.α'-Dithio-diisobuttersäurediäthylester $C_{12}H_{22}O_4S_2 = S_2[C(CH_3)_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5]_2$ *(S. 320)*. D_4^{18}: 1,1065. n_α^{18}: 1,4861; n_D^{18}: 1,4893; n_β^{18}: 1,4970 (PRICE, TWISS, *Soc.* **101**, 1260).

α-Acetoxy-isobuttersäurethioamid $C_6H_{11}O_2NS = (CH_3)_2C(O\cdot CO\cdot CH_3)\cdot CS\cdot NH_2$. *B.* Man löst α-Acetoxy-isobuttersäurenitril in Benzol, versetzt die eisgekühlte Lösung mit bei 0° gesättigtem alkoh. Ammoniak und leitet H_2S ein (ALBERT, *B.* **48**, 471). — Blätter (aus Benzol). F: 123°. Löslich in heißem Wasser.

α-Acetoxy-isobuttersäureselenoamid $C_6H_{11}O_2NSe = (CH_3)_2C(O\cdot CO\cdot CH_3)\cdot CSe\cdot NH_2$. *B.* Analog der vorhergehenden Verbindung (ALBERT, D. R. P. 273073; *C.* **1914** I, 1716; *Frdl.* **11**, 1132). — Nadeln (aus Wasser). F: 115° (Zers.).

α-Acetoxy-isobutyrimino-selenoäthyläther $C_8H_{15}O_2NSe = (CH_3)_2C(O\cdot CO\cdot CH_3)\cdot C(:NH)\cdot Se\cdot C_2H_5$. *B.* Aus α-Acetoxy-isobuttersäurenitril und H_2Se in alkoh. Ammoniak (ALBERT, D. R. P. 275442; *C.* **1914** II, 278; *Frdl.* **12**, 803). — Nadeln (aus Ligroin). F: 99° bis 100°.

5. ***1-Oxy-propan-carbonsäure-(2), β-Oxy-isobuttersäure*** $C_4H_8O_3 = HO\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)\cdot CO_2H$ *(S. 320)*. *B.* Das Lacton (Syst. No. 2459) entsteht durch Einw. von $AgNO_3$ auf das Natriumsalz der β-Jod-isobuttersäure in wäßr. Lösung (JOHANSSON, *C.* **1916** II, 558).

α-Chlor-β-oxy-isobuttersäure $C_4H_7O_3Cl = HO\cdot CH_2\cdot CCl(CH_3)\cdot CO_2H$. *B.* Aus dem Äthylester oder Propylester der α-Chlor-β-acetoxy- oder -β-benzoyloxy-isobuttersäure und der fünffachen Menge siedender 10%iger Salzsäure (FOURNEAU, TIFFENEAU, *Bl.* [4] **15**, 23). — Prismen (aus Benzol + Petroläther). F: 77°. Hygroskopisch. Löslich in organischen Lösungsmitteln, ausgenommen Petroläther.

α-Chlor-β-oxy-isobuttersäureäthylester $C_6H_{11}O_3Cl = HO\cdot CH_2\cdot CCl(CH_3)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. Kp: 201—202° (FOURNEAU, TIFFENEAU, *Bl.* [4] **15**, 24). Leicht löslich in Wasser. — Liefert bei 10-stdg. Erhitzen mit 3 Mol Dimethylamin in Benzol auf 100° α-Oxy-β-dimethylamino-isobuttersäureäthylester.

α-Chlor-β-acetoxy-isobuttersäureäthylester $C_8H_{13}O_4Cl = CH_3\cdot CO_2\cdot CH_2\cdot CCl(CH_3)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus α-Oxy-β-acetoxy-isobuttersäureäthylester und $SOCl_2$ in Gegenwart von Pyridin bei 0° (FOURNEAU, TIFFENEAU, *Bl.* [4] **15**, 23). — Kp_{760}: 216—217°. D_4^0: 1,1686. — Liefert mit 4 Mol Dimethylamin in Benzol bei 100° α-Oxy-β-dimethylamino-isobuttersäureäthylester neben geringen Mengen einer bei 130° schmelzenden Säure.

α-Chlor-β-acetoxy-isobuttersäurepropylester $C_9H_{15}O_4Cl = CH_3\cdot CO_2\cdot CH_2\cdot CCl(CH_3)\cdot CO_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_3$. *B.* Aus α-Oxy-β-acetoxy-isobuttersäurepropylester und $SOCl_2$ in Gegenwart von Pyridin bei 0° (FOURNEAU, TIFFENEAU, *Bl.* [4] **15**, 23). — Kp_{50}: 147—150°.

5. Oxycarbonsäuren $C_5H_{10}O_3$.

1. ***1-Oxy-butan-carbonsäure-(1), α-Oxy-n-valeriansäure*** $C_5H_{10}O_3 = CH_3\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH(OH)\cdot CO_2H$.

α-Äthoxy-n-valeriansäure $C_7H_{14}O_3 = CH_3\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH(O\cdot C_2H_5)\cdot CO_2H$. *B.* Aus dem Äthylester durch Verseifung mit 50%iger Kalilauge (BLAISE, PICARD, *C. r.* **152**, 961; *Bl.* [4] **11**, 544). — Kp_{17}: 124°; Kp_{11}: 114°. — $Cu(C_7H_{13}O_3)_2$. Grünes Pulver, unlöslich in Wasser. — $Ca(C_7H_{13}O_3)_2 + 2H_2O$. Krystalle (aus Wasser).

α-Äthoxy-n-valeriansäuremethylester $C_8H_{16}O_3 = CH_3\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH(O\cdot C_2H_5)\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Aus α-Äthoxy-n-valeriansäure und Methanol in Gegenwart von Schwefelsäure (BLAISE, PICARD, *Bl.* [4] **11**, 545). — Kp_{15}: 70°.

α-Äthoxy-n-valeriansäureäthylester $C_9H_{18}O_3 = CH_3\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH(O\cdot C_2H_5)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus Chlor-äthoxy-essigsäureäthylester und Propylzinkjodid in Toluol unter starker Kühlung (BLAISE, PICARD, *C. r.* **152**, 961; *Bl.* [4] **11**, 543, 544). Aus α-Brom-n-valeriansäureäthylester und $NaO\cdot C_2H_5$ in Alkohol bei 90° (B., P.). — $Kp_{12,5}$: 76°; Kp_{17}: 84°.

α-Äthoxy-n-valeriansäurechlorid $C_7H_{13}O_2Cl = CH_3\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH(O\cdot C_2H_5)\cdot COCl$. $Kp_{12,5}$: 57—58° (BLAISE, PICARD, *Bl.* [4] **11**, 545).

α-Äthoxy-n-valeriansäureamid $C_7H_{15}O_2N$ = $CH_3\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH(O\cdot C_2H_5)\cdot CO\cdot NH_2$. F: 91° (BLAISE, PICARD, *C. r.* **152**, 961; *Bl.* [4] **11**, 545).

2. ***3-Oxy-butan-carbonsäure-(1), γ-Oxy-n-valeriansäure*** $C_5H_{10}O_3$ = $CH_3\cdot CH(OH)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO_2H$ *(S. 322)*. *B.* γ-Oxy-valeriansäure bezw. ihr Lacton entsteht: Aus γ-Oxy-valeraldehyd und Ag_2O in siedendem Wasser (HELFERICH, *B.* **52**, 1129). Bei der elektrolytischen Reduktion der Lävulinsäure in alkal. Lösung (TAFEL, EMMERT, *Z. El. Ch.* **17**, 570). Durch Reduktion von Lävulinsäure mit Natrium und Alkohol (LOSANITSCH, *M.* **35**, 302). Bei der trocknen Destillation von Cellulose (ERDMANN, SCHAEFER, *B.* **43**, 2405). — Geschwindigkeit der Umwandlung in γ-Valerolacton unter dem Einfluß von Säuren und Salzen zwischen 0° und 35°: TAYLOR, CLOSE, *Am. Soc.* **39**, 422; *J. phys. Chem.* **29**, 1088.

γ-Oxy-n-valeriansäureäthylester $C_7H_{14}O_3$ = $CH_3\cdot CH(OH)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ *(S. 323)*. *B.* γ-Valerolacton wird einige Stunden mit $SOCl_2$ in Benzol gekocht; nach dem Abdestillieren des Benzols wird der Rückstand in absol. Alkohol eingegossen (BARBIER, LOCQUIN, *Bl.* [4] **13**, 226). — Kp_{12}: 80—81°.

γ-Mercapto-n-valeriansäure-ureid, [γ-Mercapto-n-valeryl]-harnstoff $C_6H_{12}O_2N_2S$ = $CH_3\cdot CH(SH)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Durch Behandlung der aus Allylmalonsäurediäthylester und Thioharnstoff entstehenden Verbindung

$$H_2N\cdot C\begin{matrix}\diagup S\cdot CH(CH_3)\cdot CH_2 \\ \diagdown\!\!\!\diagdown N\text{---}CO\text{---}CH\cdot CO_2\cdot C_2H_5\end{matrix}$$

(Syst. No. 4330) mit konz. Salzsäure (JOHNSON, HILL, *Am.* **45**, 362). — Krystalle (aus Eisessig). F: 186° (Zers.). Löslich in heißem Alkohol, unlöslich in Wasser.

3. ***4-Oxy-butan-carbonsäure-(1), δ-Oxy-n-valeriansäure*** $C_5H_{10}O_3$ = $HO\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO_2H$.

δ-Methoxy-n-valeriansäure $C_6H_{12}O_3$ = $CH_3\cdot O\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO_2H$. $Kp_{13,5}$: 133—134°; D_4^{15}: 1,0387; D_4^{20}: 1,0344 (PALOMAA, *C.* **1912** II, 596). Elektrolytische Dissoziationskonstante bei 25°: $1,91\times 10^{-5}$.

δ-Methoxy-n-valeriansäuremethylester $C_7H_{14}O_3$ = $CH_3\cdot O\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot CH_3$. Kp_{767}: 184,5—185,5°; D_4^{15}: 0,9747 (PALOMAA, *C.* **1913** II, 1956). — Geschwindigkeit der Verseifung durch HCl und Alkalien bei 25° bezw. 15°: P., *C.* **1913** II, 1956; **1918** I, 1143.

4. ***2-Oxy-butan-carbonsäure-(2), α-Oxy-α-methyl-buttersäure, Methyläthylglykolsäure*** $C_5H_{10}O_3$ = $CH_3\cdot CH_2\cdot C(CH_3)(OH)\cdot CO_2H$ *(S. 324)*. *B.* Aus d- oder l-Amino-methyl-äthyl-essigsäure und HNO_2 (E. FISCHER, v. GRÄVENITZ, *A.* **406**, 10). Entsteht in geringer Menge bei der Oxydation von 3.6-Dimethyl-octin-(4)-diol-(3.6) mit $KMnO_4$ bei 0° (DUPONT, *C. r.* **150**, 1524; *A. ch.* [8] **30**, 532). — F: 67° (D.), 72—73° (F., v. GR.). Kp_{16}: 133—134° (MEERWEIN, *A.* **396**, 255). — Färbt sich mit $Mn_2O_3\cdot H_2O$ braun; in der Wärme entsteht Methyläthylketon (BÖESEKEN, VERKADE, *C.* **1917** I, 849).

Symm. Dimethyldiäthyldiglykolsäure $C_{10}H_{18}O_5$ = $HO_2C\cdot C(CH_3)(C_2H_5)\cdot O\cdot C(CH_3)(C_2H_5)\cdot CO_2H$. *B.* Als Gemisch zweier Stereoisomeren durch Oxydation von 3-Oxo-2.5-dimethyl-2.5-diäthyl-tetrahydrofuran mit $KMnO_4$ in stark alkal. Lösung (DUPONT, *C. r.* **154**, 988; *A. ch.* [8] **30**, 571).

a) Hochschmelzende Form. Krystalle (aus Alkohol). F: 155° (D., *C. r.* **154**, 988), 151° (D., *A. ch.* [8] **30**, 571). — $PbC_{10}H_{16}O_5$. Zersetzt sich bei ca. 200°. Unlöslich in Wasser.

b) Tiefschmelzende Form. Krystalle (aus Petroläther). F: 90—92°. Leicht löslich in den üblichen Lösungsmitteln. — $PbC_{10}H_{16}O_5$. F: 252° (Zers.). Unlöslich in den üblichen Lösungsmitteln.

Methyläthylglykolsäuremethylester $C_6H_{12}O_3$ = $CH_3\cdot CH_2\cdot C(CH_3)(OH)\cdot CO_2\cdot CH_3$. Kp: 151,6—152° (MEERWEIN, *A.* **396**, 255). — Liefert mit Methylmagnesiumjodid α.α.α'-Trimethyl-α'-äthyl-äthylenglykol.

Methyläthylglykolsäureäthylester $C_7H_{14}O_3$ = $CH_3\cdot CH_2\cdot C(CH_3)(OH)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ *(S. 324)*. Kp: 162° (MEERWEIN, *A.* **396**, 255).

α-Oxy-α-methyl-buttersäureamid, Methyläthylglykolsäureamid $C_5H_{11}O_2N$ = $CH_3\cdot CH_2\cdot C(CH_3)(OH)\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Aus Methyläthylketon und wäßr. Blausäurelösung im Sonnenlicht (CIAMICIAN, SILBER, *B.* **47**, 1814; *R. A. L.* [5] **23** I, 866). — Krystalle. F: 160°.

5. ***2-Oxy-2-methyl-propan-carbonsäure-(1), β-Oxy-isovaleriansäure*** $C_5H_{10}O_3$ = $(CH_3)_2C(OH)\cdot CH_2\cdot CO_2H$.

β-Oxy-isovaleriansäureäthylester $C_7H_{14}O_3$ = $(CH_3)_2C(OH)\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ *(S. 327)*. *B.* Aus Acetonnatrium und Essigester in Äther unter anfänglicher Kühlung (BAYER & Co., D. R. P. 280226; *C.* **1914** II, 1370; *Frdl.* **12**, 51). — Farbloses Öl von schwachem Fruchtgeruch. $Kp_{13,5}$: 70°.

α-Chlor-β-oxy-isovaleriansäureäthylester $C_7H_{13}O_3Cl = (CH_3)_2C(OH)\cdot CHCl\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus Dichloressigsäureäthylester und Aceton in Benzol bei Einw. von Magnesiumamalgam unter schwacher Kühlung; Ausbeute 65% (DARZENS, *C. r.* **151**, 883). — Kp_{25}: 108°; Kp_{20}: 96—98° (D., *C. r.* **150**, 1244). — Spaltet leicht Wasser ab. Geht bei der Einw. von $NaO\cdot C_2H_5$ quantitativ in β.β-Dimethyl-glycidsäureäthylester über.

6. ***1-Oxy-2-methyl-propan-carbonsäure-(1), α-Oxy-isovaleriansäure*** $C_5H_{10}O_3 = (CH_3)_2CH\cdot CH(OH)\cdot CO_2H$.

β-Chlor-α-oxy-isovaleriansäureäthylester $C_7H_{13}O_3Cl = (CH_3)_2CCl\cdot CH(OH)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus β.β-Dimethyl-glycidsäureäthylester und HCl in absol. Äther (DARZENS, *C. r.* **150**, 1243). — Unangenehm riechende Krystalle. F: 31—32°. Kp_{20}: 96—98°. Leicht löslich in organischen Lösungsmitteln. — Ist beständig gegen P_2O_5 in siedendem Benzol und gegen Diäthylanilin selbst bei 200°. Wird durch wäßr. Natronlauge in Isobutyraldehyd verwandelt. Bei der Einw. von 1 Mol $NaO\cdot C_2H_5$ in absol. Alkohol entsteht β.β-Dimethyl-glycidsäureäthylester.

β-Brom-α-oxy-isovaleriansäureäthylester $C_7H_{13}O_3Br = (CH_3)_2CBr\cdot CH(OH)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus β.β-Dimethyl-glycidsäureäthylester und HBr in absol. Äther (DARZENS, *C. r.* **150**, 1245). — F: 21—22°. Kp_{18}: 100—105°.

α.α'-Dithio-diisovaleriansäurediäthylester $C_{14}H_{26}O_4S_2 = (CH_3)_2CH\cdot CH(CO_2\cdot C_2H_5)\cdot S\cdot S\cdot CH(CO_2\cdot C_2H_5)\cdot CH(CH_3)_2$ *(S. 330)*. D_4^{16}: 1,0680 (PRICE, TWISS, *Soc.* **101**, 1260). n_α^{16}: 1,4813; n_D^{16}: 1,4842; n_β^{16}: 1,4917.

6. Oxycarbonsäuren $C_6H_{12}O_3$.

1. ***1-Oxy-pentan-carbonsäure-(1), α-Oxy-n-capronsäure*** $C_6H_{12}O_3 = CH_3\cdot[CH_2]_3\cdot CH(OH)\cdot CO_2H$.

a) ***l-α-Oxy-n-capronsäure*** $C_6H_{12}O_3 = CH_3\cdot[CH_2]_3\cdot CH(OH)\cdot CO_2H$. *B.* Aus d-α-Amino-capronsäure und HNO_2 unter Kühlung (ABDERHALDEN, WEIL, *H.* **84**, 50, 52). — Prismen und Tafeln (aus Äther). Erweicht gegen 55°, F: 60° (unkorr.). $[\alpha]_D^{20}$: —2,17° und —4,68° (in Alkohol; p = 2). Leicht löslich in Alkohol, Äther, Chloroform und Wasser. Schmeckt brennend. — Kupfersalz. Blättchen (aus Wasser). Die Farbe ist nach dem Trocknen bei 100° hellblau mit grünlichem Schimmer. Färbt sich bei 265° schwarz, schäumt bei 272° auf. Löslich in siedendem Wasser 1:700.

b) ***dl-α-Oxy-n-capronsäure*** $C_6H_{12}O_3 = CH_3\cdot[CH_2]_3\cdot CH(OH)\cdot CO_2H$ (*S. 332*). Prismen (aus Äther). Erweicht gegen 54°, F: 60° (unkorr.) (ABDERHALDEN, WEIL, *H.* **84**, 52). Löslichkeit und Geschmack wie bei der l-Form. — Kupfersalz. Hellblaue Flocken (aus Wasser). Wird von 265° ab schwarz und zersetzt sich gegen 270° (unkorr.). Löslich in siedendem Wasser 1:700.

α-Äthoxy-n-capronsäure $C_8H_{16}O_3 = CH_3\cdot[CH_2]_3\cdot CH(O\cdot C_2H_5)\cdot CO_2H$. *B.* Bei Verseifung des Äthylesters mit wäßr. Kalilauge (BLAISE, PICARD, *C. r.* **152**, 446; *A. ch.* [8] **26**, 282). — Kp_{10}: 124,5°. — $Cu(C_8H_{15}O_3)_2$. Dunkelgrüne Krystalle. Schwer löslich in Wasser. — $Ca(C_8H_{15}O_3)_2 + 2H_2O$. Krystalle.

α-Äthoxy-n-capronsäureäthylester $C_{10}H_{20}O_3 = CH_3\cdot[CH_2]_3\cdot CH(O\cdot C_2H_5)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus α-Brom-n-capronsäureäthylester und $NaO\cdot C_2H_5$ in absol. Alkohol zuerst unter Kühlung, dann bei 90° (BLAISE, PICARD, *C. r.* **152**, 446; *A. ch.* [8] **26**, 279). — Kp_{13}: 87—89°; Kp_{18}: 93°.

α-Äthoxy-n-capronsäurechlorid $C_8H_{15}O_2Cl = CH_3\cdot[CH_2]_3\cdot CH(O\cdot C_2H_5)\cdot COCl$. *B.* Aus α-Äthoxy-n-capronsäure und $SOCl_2$ bei 45—55° (BLAISE, PICARD, *C. r.* **152**, 446; *A. ch.* [8] **26**, 283). — Kp_9: 69°. — Gibt mit $C_2H_5\cdot ZnI$ den Äthyläther des Heptanols-(3) und α-Äthoxy-n-capronsäure-äthylester.

α-Dichloracetoxy-n-capronsäurechlorid $C_8H_{11}O_3Cl_3 = CH_3\cdot[CH_2]_3\cdot CH(O\cdot CO\cdot CHCl_2)\cdot COCl$. Kp_{26}: 147—149° (geringe Zers.) (BLAISE, *Bl.* [4] **15**, 729).

α-Äthoxy-n-capronsäureamid $C_8H_{17}O_2N = CH_3\cdot[CH_2]_3\cdot CH(O\cdot C_2H_5)\cdot CO\cdot NH_2$. Blättchen (aus Petroläther). F: 78° (BLAISE, PICARD, *A. ch.* [8] **26**, 283). Löslich in Alkohol und Äther.

2. ***5-Oxy-pentan-carbonsäure-(1), ε-Oxy-n-capronsäure*** $C_6H_{12}O_3 = HO\cdot CH_2\cdot[CH_2]_4\cdot CO_2H$.

ε-Methoxy-n-capronsäurenitril $C_7H_{13}ON = CH_3\cdot O\cdot[CH_2]_5\cdot CN$. *B.* Aus Methyl-[ε-brom-n-amyl]-äther und KCN in Methanol im Rohr bei 100° (CLARKE, *Soc.* **103**, 1703). — Farbloses Öl. Kp: 213—215°.

3. ***2-Oxy-pentan-carbonsäure-(2), α-Oxy-α-methyl-n-valeriansäure*** $C_6H_{12}O_3 = CH_3\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot C(CH_3)(OH)\cdot CO_2H$. *B.* Durch Verseifung von α-Benzoyloxy-α-methyl-n-valeriansäureamid mit verd. Natronlauge (ALOY, RABAUT, *C. r.* **156**, 1548). — F: 46—47°.

4. ***3-Oxy-3-methyl-butan-carbonsäure-(1), γ-Oxy-isobutylessigsäure, γ-Oxy-isocapronsäure*** $C_6H_{12}O_3 = (CH_3)_2C(OH)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO_2H$ (*S. 335*). *B.* Das Lacton (Syst. No. 2459) entsteht aus Bernsteinsäurediäthylester, Methyljodid und Magnesium in Äther (HEPWORTH, *Soc.* **115**, 1208).

5. ***1-Oxy-3-methyl-butan-carbonsäure-(1), α-Oxy-isobutylessigsäure, α-Oxy-isocapronsäure, Leucinsäure*** $C_6H_{12}O_3 = (CH_3)_2CH\cdot CH_2\cdot CH(OH)\cdot CO_2H$.

a) ***d-Leucinsäure*** $C_6H_{12}O_3 = (CH_3)_2CH\cdot CH_2\cdot CH(OH)\cdot CO_2H$. *B.* Aus d-Leucin, verd. Schwefelsäure und $NaNO_2$ unter Kühlung (SCHEIBLER, WHEELER, *B.* **44**, 2688). Aus Isobutylglyoxal bei Einw. von wäßr. Hundeleber-Extrakt oder — neben l-Leucin — bei Durchströmung der überlebenden Hundeleber in Gegenwart von Ammoniumbicarbonat (DAKIN, DUDLEY, *J. biol. Chem.* **18**, 39). Optisch unreine d-Leucinsäure wird bei der fraktionierten Krystallisation des dl-leucinsauren Chinidins aus den Mutterlaugen des l-leucinsauren Chinidins gewonnen (SCH., WH.). — Prismen (aus Äther + Petroläther). F: 80—81° (DA., DU.), 80° (SCH., WH.). $[\alpha]_D^{20}$: +26,3° (in 1n-Natronlauge; p = 9) (SCH., WH.); $[\alpha]_D$: +27,6° (in 1n-Natronlauge; c = 1) (DA., DU.). — $Zn(C_6H_{11}O_3)_2 + H_2O$. Krystalle (aus verd. Alkohol) (DA., DU.).

b) ***l-Leucinsäure*** $C_6H_{12}O_3 = (CH_3)_2CH\cdot CH_2\cdot CH(OH)\cdot CO_2H$ (*S. 336*). *B.* Aus dl-Leucinsäure über das Chinidinsalz (SCHEIBLER, WHEELER, *B.* **44**, 2686). — Krystalle (aus Äther). Sintert bei 65°, F: 71° (unkorr.) (ABDERHALDEN, WEIL, *H.* **84**, 53); sintert bei 78°, F: 81—82° (SCH., WH.). $[\alpha]_D^{20}$: —27,8° (in 1n-Natronlauge; p = 10), —10,4° (in Wasser; p = 10) (SCH., WH.); $[\alpha]_D^{20}$: —16,37° (in Alkohol; p = 2) (A., W.). Schmeckt süß und adstringierend (A., W.). — $Cu(C_6H_{11}O_3)_2$. Färbt sich gegen 255° schwarz, zersetzt sich bei 278° (unkorr.) völlig. Löslich in siedendem Wasser 1:600 (A., W.). — $Ba(C_6H_{11}O_3)_2$. Krystalle mit Krystallwasser (aus Wasser). Wird an der Luft wasserfrei (SCH., WH.).

Äthylester $C_8H_{16}O_3 = (CH_3)_2CH\cdot CH_2\cdot CH(OH)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. Kp_{12}: 79—80°. $[\alpha]_D^{20}$: —11,07° (SCHEIBLER, WHEELER, *B.* **44**, 2689). — Gibt mit Brom und rotem Phosphor d-α-Brom-isocapronsäureäthylester.

c) ***dl-Leucinsäure*** $C_6H_{12}O_3 = (CH_3)_2CH\cdot CH_2\cdot CH(OH)\cdot CO_2H$ (*S. 336*). *B.* Aus α-Brom-isocapronylbromid mit 1n-Natronlauge bei Wasserbadtemperatur (SCHEIBLER, WHEELER, *B.* **44**, 2685). — Tafeln (aus wasserfreiem Äther + Petroläther). F: 76—77° (SCH., WH.), 70° (unkorr.) (ABDERHALDEN, WEIL, *H.* **84**, 53). Schmeckt süßlich-säuerlich (A., W.). — Kupfersalz. Dunkelblaugrüne Krystalle (aus Wasser). Färbt sich bei 255° schwarz, F: ca. 275° (unkorr., Zers.). Löslichkeit wie bei der l-Form (A., W.).

Äthylester $C_8H_{16}O_3 = (CH_3)_2CH\cdot CH_2\cdot CH(OH)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ (*S. 336*). *B.* Aus dl-Leucinsäure durch Kochen mit 1,5%iger alkoh. Salzsäure (SCHEIBLER, WHEELER, *B.* **44**, 2688). — Schwach und angenehm riechende Flüssigkeit. Kp_{16}: 80—81°. Leicht löslich in Alkohol und Äther, schwer in Wasser.

6. ***3-Oxy-pentan-carbonsäure-(3), α-Oxy-α-äthyl-buttersäure, α-Oxy-diäthylessigsäure, Diäthylglykolsäure*** $C_6H_{12}O_3 = (C_2H_5)_2C(OH)\cdot CO_2H$ (*S. 338*). Nadeln (aus Petroläther). F: 79,5° (HEPWORTH, *Soc.* **115**, 1207). — Reaktion mit p-Nitrophenylhydrazin: DAKIN, *Biochem. J.* **10**, 317.

α-Äthoxy-diäthylessigsäure $C_8H_{16}O_3 = C_2H_5\cdot O\cdot C(C_2H_5)_2\cdot CO_2H$. *B.* Aus dem Äthylester und alkoh. Kalilauge (BLAISE, PICARD, *C. r.* **152**, 447; *Bl.* [4] **11**, 589). — Kp_{13}: 120,5° (B., P., *C. r.* **152**, 447), 112,5° (B., P., *Bl.* [4] **11**, 589). — Wird durch $SOCl_2$ unter Entwicklung von CO völlig zersetzt. — $NaC_8H_{15}O_3 + {}^2/_3H_2O$. Nadeln (aus 95%igem Alkohol). — $Cu(C_8H_{15}O_3)_2 + H_2O$. — $Ca(C_8H_{15}O_3)_2 + H_2O$.

α-Äthoxy-diäthylessigsäuremethylester $C_9H_{18}O_3 = C_2H_5\cdot O\cdot C(C_2H_5)_2\cdot CO_2\cdot CH_3$. Kp_{15}: 61,5° (BLAISE, PICARD, *Bl.* [4] **11**, 589).

α-Oxy-diäthylessigsäureäthylester $C_8H_{16}O_3 = (C_2H_5)_2C(OH)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ (*S. 339*). Kp: 175—177° (korr.) (HEPWORTH, *Soc.* **115**, 1206).

α-Äthoxy-diäthylessigsäureäthylester $C_{10}H_{20}O_3 = C_2H_5\cdot O\cdot C(C_2H_5)_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus Dichlor-äthoxy-essigsäureäthylester und Äthylzinkjodid in Toluol unter Kühlung (BLAISE, PICARD, *C. r.* **152**, 447; *Bl.* [4] **11**, 589). — Kp_{14}: 82°.

7. ***1-Oxy-2-methyl-butan-carbonsäure-(2), α-Methyl-α-äthyl-hydracrylsäure*** $C_6H_{12}O_3 = HO\cdot CH_2\cdot C(CH_3)(C_2H_5)\cdot CO_2H$ (*S. 341*). Cinchoninsalz $C_{19}H_{22}ON_2 + C_6H_{12}O_3$. Nadeln (aus Benzol). F: 121—122°. Leicht löslich in Alkohol, schwer in siedendem,

unlöslich in kaltem Wasser. $[\alpha]_D^{16}$: +130,6° (in Alkohol; c = 6) (BLAISE, MARCILLY, *Bl.* [3] **31**, 324). — **Chininsalz** $C_{20}H_{24}O_2N_2 + C_6H_{12}O_3$. Gelbliche Nadeln. F: 177°. Leicht löslich in organischen Lösungsmitteln. $[\alpha]_D^{16}$: —124,26° (in Alkohol; c = 5) (BL., M., *Bl.* [3] **31**, 323).

8. ***1-Oxy-2.2-dimethyl-propan-carbonsäure-(1), β.β.β-Trimethyl-milchsäure*** $C_6H_{12}O_3 = (CH_3)_3C\cdot CH(OH)\cdot CO_2H$ *(S. 341)*. *B.* Aus β.β.β-Trimethyl-acetaldehyd und wasserfreier Blausäure entsteht bei Gegenwart von wenig Piperidin das Nitril, das über das Amid zur freien Säure verseift wird (RICHARD, *A. ch.* [8] **21**, 392, 398). In quantitativer Ausbeute aus ω.ω-Dibrom-pinakolin und ca. 20%iger Natronlauge beim Erhitzen auf dem $CaCl_2$-Bad; findet sich daher auch neben Pivalinsäure bei der Einw. von NaOBr-Lösung auf Pinakolin (RICHARD, LANGLAIS, *Bl.* [4] **7**, 466). Durch Oxydation von 2.2-Dimethyl-butanol-(4)-on-(3) mit alkal. Kupferlösung bei 75—90° (FAWORSKI, Ж. **44**, 1370; *J. pr.* [2] **88**, 672). Aus tert.-Butyl-magnesiumchlorid und Diäthyloxalat in Äther, neben anderen Verbindungen (JEGOROWA, Ж. **41**, 1460; *C.* **1910** I, 1003). — Krystalle (aus Ligroin + Äther). F: 90—91° (R., L.), 86—87° (F.). Kp_{14}: 135—137° (R.). Nicht flüchtig mit Wasserdämpfen (R., L.). — Geht bei 190° in die Verbindung $(CH_3)_3C\cdot CH\!<\!\begin{smallmatrix}O—CO\\CO—O\end{smallmatrix}\!>\!CH\cdot C(CH_3)_3$ (Syst. No. 2759) über; bei 240° entstehen CO und Trimethylacetaldehyd (R.). Bildet bei aufeinanderfolgender Einw. von PCl_5 und Methanol die Verbindung $(CH_3)_3C\cdot CH(CO_2\cdot CH_3)\cdot O\cdot PO(O\cdot CH_3)_2$ (s. u.) (R.). Einw. von PBr_5: R. — $Ca(C_6H_{11}O_3)_2$ (J.).

Äthyläther der β.β.β-Trimethyl-milchsäure $C_8H_{16}O_3 = (CH_3)_3C\cdot CH(O\cdot C_2H_5)\cdot CO_2H$. *B.* Aus tert.-Butyl-magnesiumchlorid und Diäthyloxalat in Äther, neben anderen Verbindungen (JEGOROWA, Ж. **41**, 1462; *C.* **1910** I, 1003). — Krystalle (aus Äther). F: 121—122°. E: 112°. Leicht löslich in Äther, Benzol, heißem Wasser, heißem Ligroin. — $Ca(C_8H_{15}O_3)_2$. Leichter löslich in kaltem als in heißem Wasser.

β.β.β-Trimethyl-milchsäuremethylester $C_7H_{14}O_3 = (CH_3)_3C\cdot CH(OH)\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Aus Trimethylmilchsäure und Dimethylsulfat in Methanol in Gegenwart von Natriummethylat (RICHARD, *A. ch.* [8] **21**, 398). — Kp_{16}: 69—70°. D_4^0: 1,044. — Reaktion mit PI_3: R.

Phosphorsäureester $C_9H_{19}O_6P = (CH_3)_3C\cdot CH(CO_2\cdot CH_3)\cdot O\cdot PO(O\cdot CH_3)_2$. *B.* β.β.β-Trimethyl-milchsäure wird mit PCl_5 behandelt und das Reaktionsprodukt mit Methanol umgesetzt (RICHARD, *A. ch.* [8] **21**, 400). — Lauchartig riechende Flüssigkeit. Kp_{23}: 165—170°. D_4^0: 1,437.

β.β.β-Trimethyl-milchsäureäthylester $C_8H_{16}O_3 = (CH_3)_3C\cdot CH(OH)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus dem Silbersalz und Äthyljodid (JEGOROWA, Ж. **41**, 1463; *C.* **1910** I, 1003). Aus tert.-Butyl-magnesiumchlorid und Diäthyloxalat in Äther, neben anderen Verbindungen (J.). — Kp: 174—178° (J.); Kp_{16}: 79—80°; D_4^0: 0,987 (RICHARD, *A. ch.* [8] **21**, 399).

β.β.β-Trimethyl-milchsäureamid $C_6H_{13}O_2N = (CH_3)_3C\cdot CH(OH)\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Durch Verseifen von β.β.β-Trimethyl-milchsäurenitril mit kalter konzentrierter Schwefelsäure (RICHARD, *A. ch.* [8] **21**, 397). — Krystallpulver (aus Ligroin + Äther). F: 135°.

β.β.β-Trimethyl-milchsäurenitril $C_6H_{11}ON = (CH_3)_3C\cdot CH(OH)\cdot CN$. *B.* Aus Trimethylacetaldehyd und wasserfreier Blausäure in Gegenwart von Piperidin (RICHARD, *A. ch.* [8] **21**, 397). — Flüssigkeit von aloeartigem Geruch. Kp_{100}: 100°. D_4^0: 0,911.

9. ***2-Oxy-3-methyl-butan-carbonsäure-(2), α.β.β-Trimethyl-milchsäure, α-Oxy-α-methyl-isovaleriansäure*** $C_6H_{12}O_3 = (CH_3)_2CH\cdot C(CH_3)(OH)\cdot CO_2H$ *(S. 341)*. *B.* Der Äthylester entsteht aus β.β-Dimethyl-glycidsäureäthylester und $CH_3\cdot ZnI$ in heißem Toluol (DARZENS, *C. r.* **152**, 443). — Prismen (aus Benzol + Gasolin). F: 72,5—73,5° (J. D. RIEDEL, D. R. P. 218478; *C.* **1910** I, 781; *Frdl.* **9**, 966), 70° (D.). Kp_{10}: 122—123° (D.). — Spaltet unter der Einw. von kalter konzentrierter Schwefelsäure CO ab.

Äthylester $C_8H_{16}O_3 = (CH_3)_2CH\cdot C(CH_3)(OH)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* s. bei der Säure. — Flüssigkeit von schwachem Camphergeruch. Kp_{20}: 76°; Kp: 172—173° (DARZENS, *C. r.* **152**, 444). — Geht in Benzollösung unter der Einw. von P_2O_5 in α-Isopropyl-acrylsäureäthylester über.

β-Chlor-α-oxy-α-methyl-isovaleriansäureäthylester $C_8H_{15}O_3Cl = (CH_3)_2CCl\cdot C(CH_3)(OH)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus Trimethylglycidsäureäthylester und HCl in Äther (DARZENS, *C. r.* **150**, 1244). — Flüssigkeit. Kp_{21}: 104—106°.

7. Oxycarbonsäuren $C_7H_{14}O_3$.

1. ***6-Oxy-hexan-carbonsäure-(1), ζ-Oxy-önanthsäure*** $C_7H_{14}O_3 = HO\cdot CH_2\cdot [CH_2]_5\cdot CO_2H$.

ζ-Methoxy-önanthsäurenitril $C_8H_{15}ON = CH_3\cdot O\cdot [CH_2]_6\cdot CN$. *B.* Aus dem Methyläther des 6-Brom-hexanols-(1) und KCN in alkoh. Lösung im Rohr bei 150—170° (DIONNEAU,

A. ch. [9] **3**, 250). — Kp_{33}: 134°. D^0: 0,9112. — Gibt mit rauchender Salzsäure im Rohr bei 100—130° ζ-Chlor-önanthsäure.

2. ***2-Oxy-2-methyl-pentan-carbonsäure-(1), β-Oxy-β-methyl-n-capronsäure*** $C_7H_{14}O_3 = CH_3\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot C(CH_3)(OH)\cdot CH_2\cdot CO_2H$ *(S. 345)*. *B.* Der Äthylester entsteht aus Methylpropylketon und Bromessigester in Gegenwart von Zink; Ausbeute fast 100% (BROOKS, HUMPHREY, *Am. Soc.* **40**, 831). — Der Äthylester wird durch Natriummethylat in Methanol unter Bildung von Methylpropylketon und wenig 2-Methyl-penten-(1) gespalten.

3. ***3-Oxy-hexan-carbonsäure-(3), α-Oxy-α-äthyl-n-valeriansäure*** $C_7H_{14}O_3 = CH_3\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot C(OH)(CO_2H)\cdot CH_2\cdot CH_3$.

δ-Chlor-α-oxy-α-äthyl-n-valeriansäurenitril, Äthyl-[γ-chlor-propyl]-ketoncyanhydrin $C_7H_{12}ONCl = CH_2Cl\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot C(OH)(CN)\cdot CH_2\cdot CH_3$. *B.* Aus Äthyl-[γ-chlor-propyl]-keton, KCN und Salzsäure unter anfänglicher Kühlung (WOHLGEMUTH, *A. ch.* [9] **3**, 180). — Flüssigkeit von ätherischem und blausäureartigem Geruch. Kp_{19}: 154—155° (fast unzersetzt). Sehr wenig löslich in Wasser, schwer in kalter konzentrierter Salzsäure. — Beim Erhitzen mit konz. Salzsäure entsteht neben einer geringen Menge Äthyl-[γ-chlor-propyl]-keton ein chlorhaltiges Produkt, das beim Erhitzen mit Kalilauge 2-Äthyl-tetrahydrofuran-carbonsäure-(2) liefert.

4. ***4-Oxy-2-methyl-pentan-carbonsäure-(2), γ-Oxy-α.α-dimethyl-n-valeriansäure*** $C_7H_{14}O_3 = CH_3\cdot CH(OH)\cdot CH_2\cdot C(CH_3)_2\cdot CO_2H$. *B.* Die Säure bezw. ihr Lacton entsteht bei der elektrolytischen Reduktion einer sauren oder alkalischen wäßrig-alkoholischen Lösung von α.α-Dimethyl-lävulinsäure (TAFEL, EMMERT, *Z. El. Ch.* **17**, 571). — Kp_{18}: 88—90°.

5. ***3-Oxy-3-methyl-pentan-carbonsäure-(2), β-Oxy-α.β-dimethyl-n-valeriansäure*** $C_7H_{14}O_3 = CH_3\cdot CH_2\cdot C(CH_3)(OH)\cdot CH(CH_3)\cdot CO_2H$.

Äthylester $C_9H_{18}O_3 = CH_3\cdot CH_2\cdot C(CH_3)(OH)\cdot CH(CH_3)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus Methyläthylketon, α-Jod-propionsäureäthylester und Magnesium in Äther (WILLSTÄTTER, HATT, *A.* **418**, 153). — Kp_{10}: 78—79,5°. — Liefert beim Erhitzen mit krystallisierter Oxalsäure auf 100—105° α-Methyl-β-äthyl-crotonsäureäthylester.

6. ***2-Oxy-2-methyl-pentan-carbonsäure-(3), β-Oxy-α-äthyl-isovaleriansäure*** $C_7H_{14}O_3 = (CH_3)_2C(OH)\cdot CH(C_2H_5)\cdot CO_2H$ *(S. 347)*. *B.* Der Äthylester entsteht aus Äthylmalonsäurediäthylester, CH_3I und Magnesium in Äther (HEPWORTH, *Soc.* **115**, 1209). — Krystalle (aus Petroläther und etwas Aceton). F: 72°.

7. ***3-Oxy-2-methyl-pentan-carbonsäure-(3), α-Oxy-α-äthyl-isovaleriansäure*** $C_7H_{14}O_3 = (CH_3)_2CH\cdot C(OH)(C_2H_5)\cdot CO_2H$. *B.* Durch Verseifen des Äthylesters (DARZENS, *C. r.* **152**, 445). — F: 76°. Kp_{22}: 140°. — Wird durch kalte konzentrierte Schwefelsäure in CO und Äthylisopropylketon zersetzt.

Äthylester $C_9H_{18}C_3 = (CH_3)_2CH\cdot C(OH)(C_2H_5)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus β.β-Dimethylglycidsäureäthylester und $C_2H_5\cdot ZnI$ in Toluol (DARZENS, *C. r.* **152**, 445). — Kp_{16}: 76°; Kp: 180—182°.

8. ***4-Oxy-2-methyl-pentan-carbonsäure-(3), β-Oxy-α-isopropyl-buttersäure*** $C_7H_{14}O_3 = CH_3\cdot CH(OH)\cdot CH(CO_2H)\cdot CH(CH_3)_2$ *(S. 347)*. *B.* Der (nicht rein erhaltene) Äthylester (Kp_{37-38}: 111,5—114°) entsteht aus α-Brom-isovaleriansäureäthylester, Acetaldehyd und Zink in Benzol (MAZUREWITSCH, Ж. **41**, 1319; *C.* **1910 I**, 730). — $NaC_7H_{13}O_3$. Krystalle (aus Alkohol). — $KC_7H_{13}O_3$. Krystalle (aus Alkohol). — $Ba(C_7H_{13}O_3)_2$. Krystalle (aus Alkohol).

9. ***1-Oxy-2.2-dimethyl-butan-carbonsäure-(1), α-Oxy-β.β-dimethyl-n-valeriansäure*** $C_7H_{14}O_3 = CH_3\cdot CH_2\cdot C(CH_3)_2\cdot CH(OH)\cdot CO_2H$. *B.* Durch Verseifung des Äthylesters mit alkoh. Alkali (WENUS, Ж. **46**, 1334; *C.* **1915 I**, 1055). — Blättchen. F: 72° bis 73°. Löslich in Äther, Alkohol und Wasser; schwer löslich in Ligroin und Benzol. — $Ca(C_7H_{13}O_3)_2$.

α-Äthoxy-β.β-dimethyl-n-valeriansäure $C_9H_{18}O_3 = CH_3\cdot CH_2\cdot C(CH_3)_2CH(O\cdot C_2H_5)\cdot CO_2H$. *B.* Durch Einw. von $CH_3\cdot CH_2\cdot C(CH_3)_2\cdot MgCl$ auf Diäthyloxalat, neben α-Oxy-β.β-dimethyl-n-valeriansäureäthylester (WENUS, Ж. **46**, 1335; *C.* **1915 I**, 1055). — Tafeln. F: 107° bis 108°. Leicht löslich in Wasser und Alkohol, sehr wenig in kaltem Äther. — $Ca(C_9H_{17}O_3)_2$.

α-Oxy-β.β-dimethyl-n-valeriansäureäthylester $C_9H_{18}O_3 = CH_3\cdot CH_2\cdot C(CH_3)_2\cdot CH(OH)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Durch Einw. von $CH_3\cdot CH_2\cdot C(CH_3)_2\cdot MgCl$ auf Diäthyloxalat, neben α-Äthoxy-β.β-dimethyl-n-valeriansäure (WENUS, Ж. **46**, 1334; *C.* **1915 I**, 1055). — Kp_8: 78—79°. D_0^0: 0,9668; D_0^{20}: 0,9462.

10. ***2-Oxy-3.3-dimethyl-butan-carbonsäure-(2), a-Oxy-a.β.β-trimethyl-buttersäure, Tetramethylmilchsäure*** $C_7H_{14}O_3 = (CH_3)_3C \cdot C(CH_3)(OH) \cdot CO_2H$. *B.* Der Methyl- bezw. Äthylester entsteht aus Trimethylbrenztraubensäuremethyl- oder -äthyl-ester und $CH_3 \cdot MgI$ oder $CH_3 \cdot MgBr$ in Äther; Ausbeute 75—80% (RICHARD, *A. ch.* [8] **21**, 378). Die freie Säure entsteht aus Tetramethylmilchsäureamid durch Kochen mit rauchender Salzsäure (R., *A. ch.* [8] **21**, 383). Entsteht in geringer Menge bei der Oxydation von Tetramethylmilchsäurealdehyd mit $KMnO_4$ in alkal. Lösung (R., *A. ch.* [8] **21**, 388). — Krystalle (aus Petroläther + Äther). F: 141—142°. Sublimiert unter 14 mm Druck gegen 130°.

Methylester $C_8H_{16}O_3 = (CH_3)_3C \cdot C(CH_3)(OH) \cdot CO_2 \cdot CH_3$. Kp_{12}: 65,5°; D_4^0: 1,002 (RICHARD, *A. ch.* [8] **21**, 383). — Gibt mit $CH_3 \cdot MgI$ Trimethyl-tert.-butyl-äthylenglykol und Tetramethylmilchsäurealdehyd (R., *A. ch.* [8] **21**, 386).

Äthylester $C_9H_{18}O_3 = (CH_3)_3C \cdot C(CH_3)(OH) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. Campherartig riechende Flüssigkeit. Kp_{12}: 74°; D_4^0: 0,975 (RICHARD, *A. ch.* [8] **21**, 384).

Amid $C_7H_{15}O_2N = (CH_3)_3C \cdot C(CH_3)(OH) \cdot CO \cdot NH_2$. *B.* Durch Verseifen des Tetramethylmilchsäurenitrils mit kalter konz. Schwefelsäure (RICHARD, *A. ch.* [8] **21**, 381). — Krystalle (aus Benzol + Ligroin). F: 140—141°. Kp_{10}: 170° (teilweise Zersetzung).

Nitril, Pinakolincyanhydrin $C_7H_{13}ON = (CH_3)_3C \cdot C(CH_3)(OH) \cdot CN$ *(S. 348)*. *B.* Aus Pinakolin und wasserfreier Blausäure in Gegenwart einiger Tropfen Trimethylamin (RICHARD, *A. ch.* [8] **21**, 380). — Krystalle (aus Ligroin). F: 113°. Sublimiert unter 12 mm Druck gegen 90°. — Wird durch kalte konzentrierte Schwefelsäure zum Amid verseift.

8. Oxycarbonsäuren $C_8H_{16}O_3$.

1. ***1-Oxy-heptan-carbonsäure-(1), a-Oxy-n-caprylsäure*** $C_8H_{16}O_3 = CH_3 \cdot [CH_2]_5 \cdot CH(OH) \cdot CO_2H$ *(S. 348)*. *B.* Durch Verseifen des aus der Bisulfitverbindung des Önanthaldehyds und KCN entstehenden Cyanhydrins mit Salzsäure (D: 1,19) (BÖESEKEN, *R.* **37**, 165). — F: 69° (B.). Elektrolytische Dissoziationskonstante k bei 25°: $1,55 \times 10^{-4}$ (B.). Die elektrische Leitfähigkeit der wäßr. Lösungen wird durch Zusatz von Borsäure erhöht (B.). — Färbt sich mit $Mn_2O_3 \cdot H_2O$ in der Kälte braun; in der Hitze entsteht Önanthol (B., VERKADE, *C.* **1917** I, 849).

2. ***3-Oxy-heptan-carbonsäure-(1), γ-Oxy-n-caprylsäure*** $C_8H_{16}O_3 = CH_3 \cdot [CH_2]_3 \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. *B.* Das Lacton (Syst. No. 2459) entsteht durch Kochen von ε-Oxy-n-caprylsäure mit starker Schwefelsäure oder durch Reduktion von β-n-Valeryl-propionsäure mit Natriumamalgam in alkal. Lösung und Erhitzen des Reaktionsproduktes in saurer Lösung auf dem Wasserbad (BLAISE, KOEHLER, *C. r.* **148**, 1773; *Bl.* [4] **7**, 412).

3. ***5-Oxy-heptan-carbonsäure-(1), ε-Oxy-n-caprylsäure*** $C_8H_{16}O_3 = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH(OH) \cdot [CH_2]_4 \cdot CO_2H$ *(S. 349)*. *B.* {Durch Reduktion .... (BLAISE, KOEHLER, *C. r.* **148**, 1773}; *Bl.* [4] **7**, 411). — Ist bis 100° vollkommen beständig. Wird durch 20%ige Schwefelsäure bei Wasserbad-Temperatur nicht verändert.

4. ***3-Oxy-4-methyl-hexan-carbonsäure-(1), γ-Oxy-δ-methyl-önanthsäure*** $C_8H_{16}O_3 = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. *B.* Aus Laserol (Syst. No. 4865) durch Oxydation mit $KMnO_4$ in sodaalkalischer Lösung (MORGENSTERN, *M.* **33**, 742). — Hellgelbes Pulver (aus siedendem Wasser). F: 95—100°. Zersetzt sich bei 142—145°. Fast unlöslich in Benzol, Toluol, Xylol, Äther, Petroläther, löslich in Alkohol und Eisessig. — Gibt mit $KMnO_4$ in sodaalkal. Lösung Methyläthylessigsäure, Bernsteinsäure und Malonsäure. — Das Ammonium-, Natrium- und Kaliumsalz ist in Wasser leicht löslich, das Barium-, Calcium- und Bleisalz schwer löslich. — $Ba(C_8H_{15}O_3)_2$. Hellbraunes Pulver.

5. ***3-Oxy-heptan-carbonsäure-(3), a-Oxy-a-äthyl-n-capronsäure*** $C_8H_{16}O_3 = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C(OH)(CO_2H) \cdot CH_2 \cdot CH_3$.

δ-Chlor-a-oxy-a-äthyl-capronsäurenitril $C_8H_{14}ONCl = CH_3 \cdot CHCl \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C(OH)(CN) \cdot CH_2 \cdot CH_3$. *B.* Aus Äthyl-[γ-chlor-butyl]-keton und HCN unter Eiskühlung (WOHLGEMUTH, *A. ch.* [9] **3**, 175). — Gelbliche Flüssigkeit von äther. Geruch. Kp_{14}: 151° bis 152° (geringe Zersetzung). Schwer löslich in Wasser, leicht in organischen Lösungsmitteln. — Beim Kochen mit wäßrig-alkoholischer Kalilauge entsteht das Amid der 5-Methyl-2-äthyl-tetrahydrofuran-carbonsäure-(2), beim Kochen mit konz. Salzsäure entsteht 5-Methyl-2-äthyl-tetrahydrofuran-carbonsäure-(2).

6. ***3-Oxy-3-äthyl-pentan-carbonsäure-(1), γ-Oxy-γ-äthyl-n-capronsäure*** $C_8H_{16}O_3 = (C_2H_5)_2C(OH) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ *(S. 351)*. *B.* Das Lacton entsteht aus Bernsteinsäurediäthylester, Äthylbromid und Magnesium in Äther (HEPWORTH, *Soc.* **115**, 1207).

7. ***4-Oxy-4-methyl-hexan-carbonsäure-(3), β-Oxy-β-methyl-α-äthyl-n-valeriansäure*** $C_8H_{16}O_3 = CH_3\cdot CH_2\cdot C(CH_3)(OH)\cdot CH(CO_2H)\cdot CH_2\cdot CH_3$. *B.* Aus dem Äthylester beim Verseifen mit Barytwasser (MAZURKEWITSCH, Ж. **42**, 894; *C.* **1910** II, 1747). — Zähe Flüssigkeit. — Liefert bei der Destillation mit 20%iger Schwefelsäure α.β-Diäthyl-crotonsäure und wenig Methyläthylpropylcarbinol (?). — $NaC_8H_{15}O_3$. Sehr hygroskopische Krystalle. — $KC_8H_{15}O_3$. Sehr hygroskopische amorphe Masse; sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol. — $AgC_8H_{15}O_3$. Weißer Niederschlag. Schwer löslich in Wasser und Alkohol. — $Ba(C_8H_{15}O_3)_2$. Amorph.

Äthylester $C_{10}H_{20}O_3 = CH_3\cdot CH_2\cdot C(CH_3)(OH)\cdot CH(CO_2\cdot C_2H_5)\cdot CH_2\cdot CH_3$. *B.* Aus Methyläthylketon, α-Brom-buttersäureäthylester und Zink in Benzollösung (MAZURKEWITSCH, Ж. **42**, 892; *C.* **1910** II, 1747). — Kp: 214—219° (teilweise Zersetzung); Kp_{25}: 115,5—116°. D_4^{17}: 0,9623. — Geht beim Erwärmen mit P_2O_5 in äther. Lösung und nachfolgenden Verseifen mit 6%iger Kalilauge in α.β-Diäthyl-crotonsäure über.

8. ***3-Oxy-3.4-dimethyl-pentan-carbonsäure-(2), β-Oxy-α.β.γ-trimethyl-n-valeriansäure*** $C_8H_{16}O_3 = (CH_3)_2CH\cdot C(CH_3)(OH)\cdot CH(CH_3)\cdot CO_2H$. *B.* Aus dem Äthylester beim Verseifen mit Barytwasser (WILLSTÄTTER, HATT, *A.* **418**, 155). — Dickliche Flüssigkeit. Siedet unter 9,5 mm Druck bei 136—140° unter teilweiser Umwandlung in das Lacton der γ-Oxy-α.β.γ-trimethyl-valeriansäure, das auch beim längeren Aufbewahren im Exsiccator oder beim Erwärmen mit Schwefelsäure entsteht. Sehr wenig löslich in Wasser.

Äthylester $C_{10}H_{20}O_3 = (CH_3)_2CH\cdot C(CH_3)(OH)\cdot CH(CH_3)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus Methylisopropylketon, α-Jod-propionsäureäthylester und Magnesium in Äther (WILLSTÄTTER, HATT, *A.* **418**, 154). — $Kp_{11,5}$: 90—93,5°. $D_4^{17,5}$: 0,977.

9. ***4-Oxy-3.4-dimethyl-pentan-carbonsäure-(2), γ-Oxy-α.β.γ-trimethyl-n-valeriansäure*** $C_8H_{16}O_3 = (CH_3)_2C(OH)\cdot CH(CH_3)\cdot CH(CH_3)\cdot CO_2H$. *B.* Das Lacton (Syst. No. 2459) entsteht aus β-Oxy-α.β.γ-trimethyl-valeriansäure beim Aufbewahren im Exsiccator oder rascher beim Erwärmen mit verd. Schwefelsäure (WILLSTÄTTER, HATT, *A.* **418**, 155). — Bariumsalz. Sehr leicht löslich in Wasser.

9. Oxycarbonsäuren $C_9H_{18}O_3$.

1. ***2-Oxy-octan-carbonsäure-(1), β-Oxy-pelargonsäure*** $C_9H_{18}O_3 = CH_3\cdot[CH_2]_5\cdot CH(OH)\cdot CH_2\cdot CO_2H$.

a) ***Inaktive β-Oxy-pelargonsäure*** $C_9H_{18}O_3 = CH_3\cdot[CH_2]_5\cdot CH(OH)\cdot CH_2\cdot CO_2H$ (*S. 354*). *B.* Der Äthylester entsteht aus Bromessigester und Önanthol in Gegenwart von Magnesium (HALLER, BROCHET, *C. r.* **150**, 500) oder Zink (HARDING, WEIZMANN, *Soc.* **97**, 302; BROOKS, HUMPHREY, *Am. Soc.* **40**, 838). — F: 61° (HALL., BR.), 58,5° (B., HU.), 57—59° (HA., W.). Leicht löslich in Benzol, Alkohol, Chloroform, Essigester und Essigsäure (HA., W.). — Gibt beim Erhitzen mit Acetanhydrid Octen-(1)-carbonsäure-(1) (HA., W.; B., HU.).

S. 354, Z. 6 v. u. statt „2736" lies „2436".

Äthylester $C_{11}H_{22}O_3 = CH_3\cdot[CH_2]_5\cdot CH(OH)\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* s. bei der Säure. — Kp_{13}: 145° (HARDING, WEIZMANN, *Soc.* **97**, 302).

b) ***Rechtsdrehende β-Oxy-pelargonsäure*** $C_9H_{18}O_3 = CH_3\cdot[CH_2]_5\cdot CH(OH)\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Durch Behandeln des Ozonids des Ricinolsäuremethylesters mit wäßr. Sodalösung auf dem Wasserbade, neben anderen Produkten (HALLER, BROCHET, *C. r.* **150**, 500). — Fettige Blättchen (aus Petroläther). F: 47—48°. $[\alpha]_D$: +2° 26' (in alkoh. Lösung). Unlöslich in Wasser, löslich in kaltem Alkohol, kaltem Äther und siedendem Petroläther. — Geht bei der Destillation unter 15 mm Druck in Octen-(1)-carbonsäure-(1) über. — $AgC_9H_{17}O_3$. Krystallpulver (aus Wasser).

2. ***3-Oxy-octan-carbonsäure-(1), γ-Oxy-pelargonsäure*** $C_9H_{18}O_3 = CH_3\cdot[CH_2]_4\cdot CH(OH)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Das Lacton (Syst. No. 2459) entsteht aus ζ-Oxy-pelargonsäure durch Kochen mit starker Schwefelsäure (BLAISE, KOEHLER, *C. r.* **148**, 1774; *Bl.* [4] 7, 415).

3. ***6-Oxy-octan-carbonsäure-(1), ζ-Oxy-pelargonsäure*** $C_9H_{18}O_3 = CH_3\cdot CH_2\cdot CH(OH)\cdot[CH_2]_5\cdot CO_2H$ (*S. 354*). *B.* {Durch Reduktion .... (BLAISE, KOEHLER, *C. r.* **148**, 1773}; *Bl.* [4] 7, 415).

Äthylester $C_{11}H_{22}O_3 = CH_3\cdot CH_2\cdot CH(OH)\cdot[CH_2]_5\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. Kp_{18}: 151—152° (BLAISE, KOEHLER, *Bl.* [4] 7, 415).

4. ***2-Oxy-octan-carbonsäure-(2), Methyl-n-hexyl-glykolsäure*** $C_9H_{18}O_3 = CH_3\cdot[CH_2]_5\cdot C(CH_3)(OH)\cdot CO_2H$. *B.* Aus dem aus Methyl-n-hexyl-keton und HCN entstehenden Nitril beim Verseifen (MAEHLMANN, *C.* **1915** II, 1178). — Nadeln. F: 36°. — Kann mit Hilfe des Strychninsalzes in opt.-akt. Komponenten zerlegt werden. Liefert bei der Einw.

von 50%iger Schwefelsäure Methyl-n-hexyl-keton und Ameisensäure. — Strychninsalz. F: 118°.

4. ***2(oder 6)-Oxy-6-methyl-heptan-carbonsäure-(2), α(oder ε)-Oxy-α.ε-dimethyl-önanthsäure*** $C_9H_{18}O_3$ = $(CH_3)_2CH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot C(CH_3)(OH)\cdot CO_2H$ oder $(CH_3)_2C(OH)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)\cdot CO_2H$.

ε (oder α)-Brom-α (oder ε)-oxy-α.ε-dimethyl-önanthsäure $C_9H_{17}O_3Br$ = $(CH_3)_2CBr\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot C(CH_3)(OH)\cdot CO_2H$ oder $(CH_3)_2C(OH)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CBr(CH_3)\cdot CO_2H$ (*S. 355*). F: 99—100° (RUPE, BLECHSCHMIDT, *J. pr.* [2] **96**, 63).

5. ***2-Oxy-2-methyl-3-äthyl-pentan-carbonsäure-(3), β-Oxy-β-methyl-α.α-diäthyl-buttersäure*** $C_9H_{18}O_3$ = $(CH_3)_2C(OH)\cdot C(C_2H_5)_2\cdot CO_2H$.

Äthylester $C_{11}H_{22}O_3$ = $(CH_3)_2C(OH)\cdot C(C_2H_5)_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus Diäthylmalonester und $CH_3\cdot MgI$ (KALISCHEW, Ж. **46**, 439; *C.* **1914** II, 1261). — Kp_8: 102—104°. D^{21}: 0,9696. n_D^{21}: 1,4450. — Liefert bei der Einw. von 20%iger Kalilauge oder von Barytwasser Diäthylessigsäureäthylester und Aceton.

6. ***3-Oxy-3.4.4-trimethyl-pentan-carbonsäure-(2)*** $C_9H_{18}O_3$ = $(CH_3)_3C\cdot C(CH_3)(OH)\cdot CH(CH_3)\cdot CO_2H$. *B.* Durch Verseifen des Äthylesters (BUNGE, Ж. **44**, 1783; *C.* **1913** I, 1011). — Krystalle (aus wäßr. Alkohol). F: 109,5—110,5°. Leicht löslich in organischen Flüssigkeiten, schwer in Wasser. — Gibt beim Kochen mit verd. Schwefelsäure ein Lacton $C_9H_{16}O_2$ (Syst. No. 2459). — $KC_9H_{17}O_3$. Hygroskopische amorphe Masse; leicht löslich in Wasser und Alkohol. — $AgC_9H_{17}O_3$. Krystalle (aus Wasser). — $Ca(C_9H_{17}O_3)_2 + H_2O$. Nadeln (aus Wasser); in heißem Wasser weniger löslich als in kaltem. — $Ba(C_9H_{17}O_3)_2$. Amorph. Leicht löslich in Wasser und organischen Flüssigkeiten.

Äthylester $C_{11}H_{22}O_3$ = $(CH_3)_3C\cdot C(CH_3)(OH)\cdot CH(CH_3)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus Pinakolin, α-Brom-propionsäureäthylester und Zink bei Zimmertemperatur in 3—5 Wochen (BUNGE, Ж. **44**, 1781; *C.* **1913** I, 1011). — Ziemlich dickflüssige, nach Terpentin riechende und brennend schmeckende Flüssigkeit. Kp_{20}: 117°. D_4^{20}: 0,9603. n^{20}: 1,4404. Sehr wenig löslich in Wasser.

10. Oxycarbonsäuren $C_{10}H_{20}O_3$.

1. ***2-Oxy-nonan-carbonsäure-(2), α-Oxy-α-methyl-pelargonsäure, Methyl-n-heptyl-glykolsäure*** $C_{10}H_{20}O_3$ = $CH_3\cdot[CH_2]_6\cdot C(CH_3)(OH)\cdot CO_2H$. *B.* Aus dem aus Methyl-n-heptyl-keton und HCN entstehenden Nitril beim Verseifen (MAEHLMANN, *C.* **1915** II, 1178). — Nadeln. F: 38°.

2. ***6-Oxy-2.6-dimethyl-heptan-carbonsäure-(1), Oxydihydrocitronellsäure*** $C_{10}H_{20}O_3$ = $(CH_3)_2C(OH)\cdot[CH_2]_3\cdot CH(CH_3)\cdot CH_2\cdot CO_2H$.

Äthylester $C_{12}H_{24}O_3$ = $(CH_3)_2C(OH)\cdot[CH_2]_3\cdot CH(CH_3)\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Bei der Einw. von Alkohol und H_2SO_4 auf d-Citronellsäure (BARBIER, LOCQUIN, *C. r.* **157**, 1117). — Kp_{13}: 139—142°. — Liefert bei der Reduktion durch Natrium und Alkohol Oxydihydrocitronellol.

3. ***6-Oxy-4.4-dimethyl-heptan-carbonsäure-(1), ζ-Oxy-δ.δ-dimethyl-caprylsäure*** $C_{10}H_{20}O_3$ = $CH_3\cdot CH(OH)\cdot CH_2\cdot C(CH_3)_2\cdot[CH_2]_3\cdot CO_2H$. *B.* Durch Reduktion der 6-Oxo-4.4-dimethyl-heptan-carbonsäure-(1) mit Natrium und Alkohol (LESER, *A. ch.* [8] **26**, 249). — Krystallbüschel (aus Äther). F: 61°.

4. ***4-Oxy-3.4.5-trimethyl-hexan-carbonsäure-(2), γ-Oxy-α.β.γ.δ-tetramethyl-n-capronsäure*** $C_{10}H_{20}O_3$ = $(CH_3)_2CH\cdot C(CH_3)(OH)\cdot CH(CH_3)\cdot CH(CH_3)\cdot CO_2H$. *B.* Das Lacton (Syst. No. 2459) entsteht bei aufeinanderfolgender Einw. von Bromwasserstoffsäure-Eisessig und Zinkstaub auf das Estergemisch, das aus 2.3-Dimethyl-pentanon-(4), α-Jod-propionsäureester und Magnesium erhalten wird, sowie beim Aufbewahren der aus dem Estergemisch gewonnenen 3.4.5-Trimethyl-hexen-(2)-carbonsäure-(2) (WILLSTÄTTER, HATT, *A.* **418**, 158).

5. ***3-Oxy-2.3.4.4-tetramethyl-pentan-carbonsäure-(2), β-Oxy-hexamethylbuttersäure*** $C_{10}H_{20}O_3$ = $(CH_3)_3C\cdot C(CH_3)(OH)\cdot C(CH_3)_2\cdot CO_2H$. *B.* Aus 2.4-Dibrom-2.4-dimethyl-pentanon-(3) und $CH_3\cdot MgBr$ in Äther bei mehrtägigem Kochen und folgendem Einleiten von CO_2 (UMNOWA, Ж. **44**, 1398; *C.* **1913** I, 1402). Aus 4-Brom-2.2.4-trimethyl-pentanon-(3) und Methylmagnesiumjodid in Äther beim Durchleiten von CO_2 (U.). — Krystalle. F: 128—129°. Sehr leicht löslich in Alkohol und Aceton, leicht in Äther, schwer in Wasser, sehr wenig in Benzol, Petroläther und Essigsäure. — Liefert beim Erwärmen mit verd. Schwefelsäure ein Lacton $C_{10}H_{18}O_2$ (Syst. No. 2459). — $AgC_{10}H_{19}O_3$. Schwer löslich in Wasser. — $Ca(C_{10}H_{19}O_3)_2 + H_2O$. Leicht löslich in Wasser.

11. Oxycarbonsäuren $C_{11}H_{22}O_3$.

1. ***1-Oxy-decan-carbonsäure-(1)*** $C_{11}H_{22}O_3 = CH_3\cdot[CH_2]_8\cdot CH(OH)\cdot CO_2H$ (*S. 359*). *B.* Man behandelt eine alkal. Lösung der α-Brom-undecylsäure mit überhitztem Wasserdampf (PICKARD, KENYON, *Soc.* **103**, 1947). — F: 74°.

2. ***2-Oxy-decan-carbonsäure-(2), α-Oxy-α-methyl-caprinsäure, Methyl-n-octyl-glykolsäure*** $C_{11}H_{22}O_3 = CH_3\cdot[CH_2]_7\cdot C(CH_3)(OH)\cdot CO_2H$. *B.* Aus dem aus Methyl-n-octyl-keton und HCN entstehenden Nitril durch Verseifen (MAEHLMANN, *C.* **1915** II, 1178). — Nadeln. F: 41°. Sehr leicht löslich in Alkohol, Benzin, Äther und Chloroform, schwer in kaltem Wasser.

3. ***β-Oxy-α.α-dimethyl-β.β-dipropyl-propionsäure*** $C_{11}H_{22}O_3 = (CH_3\cdot CH_2\cdot CH_2)_2C(OH)\cdot C(CH_3)_2\cdot CO_2H$. *B.* In sehr geringer Menge bei der Einw. von Propylmagnesiumjodid in Äther auf Dimethylmalonsäurediäthylester und nachfolgenden Verseifung mit alkoh. Kalilauge (KALISCHEW, Ж. **46**, 446; *C.* **1914** II, 1261). — Zersetzt sich bei 175°.

4. ***β-Oxy-α.α-diisobutyl-propionsäure, α.α-Diisobutyl-hydracrylsäure*** $C_{11}H_{22}O_3 = [(CH_3)_2CH\cdot CH_2]_2C(CH_2\cdot OH)\cdot CO_2H$. *B.* Bei der Reduktion von Diisobutylmalonsäurediäthylester mit Natrium und Alkohol (FREYLON, *A. ch.* [8] **20**, 79). Der Äthylester (Kp_{15}: 133—135°) entsteht aus Diisobutyl-bromessigsäureäthylester und Polyoxymethylen in Gegenwart von Magnesiumamalgam in Äther (FR.). — Krystalle (aus Äther + Ligroin). F: 83—84°. Kp_{12}: 173—176°.

Methylester $C_{12}H_{24}O_3 = [(CH_3)_2CH\cdot CH_2]_2C(CH_2\cdot OH)\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Aus der Säure und Dimethylsulfat in Gegenwart von Natriummethylat (FREYLON, *A. ch.* [8] **20**, 80). — Kp_{11}: 121—123°. D_4^0: 0,973. — Liefert bei der Reduktion mit Natrium und Alkohol β.β-Diisobutyl-trimethylenglykol.

12. Oxycarbonsäuren $C_{12}H_{24}O_3$.

1. ***11-Oxy-undecan-carbonsäure-(1), λ-Oxy-laurinsäure, Sabininsäure*** $C_{12}H_{24}O_3 = HO\cdot CH_2\cdot[CH_2]_{10}\cdot CO_2H$ (*S. 360*). Zur Konstitution vgl. BOUGAULT, *C. r.* **150**, 875; *C.* **1910** II, 31. — *B.* Durch Verseifen des Wachses von Thuja occidentalis, neben Juniperinsäure (B., *C.* **1911** I, 820). — Liefert bei der Oxydation mit CrO_3 in essigsaurer Lösung Decan-dicarbonsäure-(1.10). Bei der Einw. von Jod und Phosphor entsteht 11-Jod-undecan-carbonsäure-(1).

2. ***2-Oxy-undecan-carbonsäure-(2), Methyl-n-nonyl-glykolsäure*** $C_{12}H_{24}O_3 = CH_3\cdot[CH_2]_8\cdot C(CH_3)(OH)\cdot CO_2H$ (*S. 360*). Das Kupfersalz ist schwer löslich, das Blei- und Zinksalz unlöslich (MAEHLMANN, *C.* **1915** II, 1178).

13. β-Oxy-β-methyl-α.α-diisobutyl-buttersäure $C_{13}H_{26}O_3 = (CH_3)_2C(OH)\cdot C[CH_2\cdot CH(CH_3)_2]_2\cdot CO_2H$.

B. In geringer Menge bei Einw. von $CH_3\cdot MgI$ auf Diisobutylmalonsäurediäthylester in Äther und folgender Verseifung mit alkoh. Kalilauge (FREYLON, *A. ch.* [8] **20**, 89). — Dicke Flüssigkeit. Kp_{15}: 155—160°.

Semicarbazon des Acetolesters $C_{17}H_{33}O_4N_3 = (CH_3)_2C(OH)\cdot C[CH_2\cdot CH(CH_3)_2]_2\cdot CO_2\cdot CH_2\cdot C(:N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2)\cdot CH_3$. Blättchen (aus Ligroin + Alkohol). F: 91—92° (FREYLON, *A. ch.* [8] **20**, 90). Unlöslich in Äther und Petroläther, ziemlich löslich in siedendem Alkohol.

14. 1-Oxy-tridecan-carbonsäure-(1), α-Oxy-myristinsäure $C_{14}H_{28}O_3 = CH_3\cdot[CH_2]_{11}\cdot CH(OH)\cdot CO_2H$

(*S. 361*). Oxydation mit $KMnO_4$ in Aceton gibt Dodecancarbonsäure-(1) (LEVENE, WEST, *J. biol. Chem.* **18**, 465; L., W., ALLEN, VAN DER SCHEER, *J. biol. Chem.* **23**, 74). Geht beim Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure (D: 1,7) unter Atmosphärendruck in neutrale Produkte über (BRIGL, *H.* **95**, 193).

15. Oxycarbonsäure $C_{15}H_{30}O_3 = HO\cdot C_{14}H_{28}\cdot CO_2H$ aus Convolvulin, Convolvulinolsäure

(*S. 362*)[1]. *B.* Aus Jalapenharz bei der Hydrolyse des Chloroform- und Alkoholauszuges (POWER, ROGERSON, *Am. Soc.* **32**, 95, 106). — F: 51—52° (P., R.). $[\alpha]_D$: +1,39° (in Chloroform; c = 21) (P., R., *Soc.* **101**, 16 Anm.).

---

[1]) Mit der Konstitution der Convolvulinolsäure beschäftigen sich nach dem Literatur-Schlußtermin des Ergänzungswerkes [1. I. 1920] ASAHINA, AKASU (*C.* **1926** I, 915) und DAVIES, ADAMS (*Am. Soc.* **50**. 1749).

Methylester $C_{16}H_{32}O_3 = HO \cdot C_{14}H_{28} \cdot CO_2 \cdot CH_3$ *(S. 362)*. Nadeln. F: 32—33° (POWER, ROGERSON, *Am. Soc.* **32**, 107). $[\alpha]_D$: +1,57° (in Chloroform; c = 10) (P., R., *Soc.* **101**, 17 Anm.).

Äthylester $C_{17}H_{34}O_3 = HO \cdot C_{14}H_{28} \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ *(S. 362)*. F: 23—25° (POWER, ROGERSON, *Am. Soc.* **32**, 95).

16. Oxycarbonsäuren $C_{16}H_{32}O_3$.

1. ***1-Oxy-pentadecan-carbonsäure-(1), α-Oxy-palmitinsäure*** $C_{16}H_{32}O_3 = CH_3 \cdot [CH_2]_{13} \cdot CH(OH) \cdot CO_2H$ *(S. 362)*. Oxydation mit $KMnO_4$ in Aceton oder mit CrO_3 in Eisessig liefert Pentadecylsäure (LEVENE, WEST, *J. biol. Chem.* **16**, 478; **18**, 466).

Methylester $C_{17}H_{34}O_3 = CH_3 \cdot [CH_2]_{13} \cdot CH(OH) \cdot CO_2 \cdot CH_3$. Krystalle (aus Aceton). F: 59—60° (LEVENE, WEST, *J. biol. Chem.* **18**, 466).

Äthylester $C_{18}H_{36}O_3 = CH_3 \cdot [CH_2]_{13} \cdot CH(OH) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. Krystalle (aus absol. Alkohol). F: 55,5—56,5° (LEVENE, WEST, *J. biol. Chem.* **18**, 466).

2. ***15-Oxy-pentadecan-carbonsäure-(1), Juniperinsäure*** $C_{16}H_{32}O_3 = HO \cdot CH_2 \cdot [CH_2]_{14} \cdot CO_2H$ *(S. 362)*. Zur Konstitution vgl. BOUGAULT, *C. r.* **150**, 874; *C.* **1910** II, 31. — *B.* Durch Verseifen des Wachses von Coniferen (B., BOURDIER, *C. r.* **147**, 1311; *C.* **1909** II, 458; B., *C.* **1911** I, 820). Liefert bei der Oxydation mit Chromsäure in essigsaurer Lösung Tetradecan-dicarbonsäure-(1.14). Gibt mit Jod und Phosphor ω-Jod-palmitinsäure.

3. ***Jalapinolsäure*** $C_{16}H_{32}O_3 = HO \cdot C_{15}H_{30} \cdot CO_2H$ *(S. 363)*. Zur Konstitution[1]) vgl. POWER, ROGERSON, *Soc.* **101**, 20. — *B.* Bei der Hydrolyse von Extrakten aus den Wurzeln von Convolvulus Scammonia (P., R., *Soc.* **101**, 408) und von Ipomoea orizabensis (P., R., *Soc.* **101**, 16). — Nadeln (aus verd. Essigsäure). F: 67—68°. $[\alpha]_D$: +0,79° (in Chloroform; c = 18). — Oxydation mit Salpetersäure (D: 1,4): P., R.

Methylester $C_{17}H_{34}O_3 = HO \cdot C_{15}H_{30} \cdot CO_2 \cdot CH_3$ *(S. 363)*. *V.* In der Wurzel von Ipomoea orizabensis (POWER, ROGERSON, *Soc.* **101**, 15). — F: 47—49°. Kp_{20}: 220°. $[\alpha]_D$: + 0,98° (in Chloroform; c = 14).

4. ***Lanopalminsäure*** $C_{16}H_{32}O_3 = HO \cdot C_{15}H_{30} \cdot CO_2H$ *(S. 363)* konnte im Wollfett nicht wieder gefunden werden (RÖHMANN, *Bio. Z.* **77**, 323).

17. Oxycarbonsäuren $C_{17}H_{34}O_3$.

1. ***Oxycarbonsäure*** $C_{17}H_{34}O_3$ ***vom Schmelzpunkt 58° aus Gheddawachs.*** *V.* Im Gheddawachs (LIPP, KOVÁCS, *J. pr.* [2] **99**, 247). — Krystalle (aus Petroläther). F: 58°. Leicht löslich in Äther, Alkohol, Chloroform, Benzol und heißem Petroläther. — Im Vakuum nicht unzersetzt destillierbar. Liefert beim Erhitzen mit konz. HI Margarinsäure (?).

2. ***Oxycarbonsäure*** $C_{17}H_{34}O_3$ ***vom Schmelzpunkt 71—72° aus Gheddawachs.*** *V.* Im Gheddawachs (LIPP, CASIMIR, *J. pr.* [2] **99**, 267). — Nadeln (aus Petroläther). F: 71° bis 72°. Schwer löslich in Petroläther, leicht in Äther, Benzol, Aceton und Essigester. — $Ca(C_{17}H_{33}O_3)_2$. Kugelige Warzen (aus Alkohol). F: 134—144°.

18. Oxycarbonsäuren $C_{18}H_{36}O_3$.

1. ***1-Oxy-heptadecan-carbonsäure-(1), α-Oxy-stearinsäure*** $C_{18}H_{36}O_3 = CH_3 \cdot [CH_2]_{15} \cdot CH(OH) \cdot CO_2H$.

α-Acetoxy-stearinsäure $C_{20}H_{38}O_4 = CH_3 \cdot [CH_2]_{15} \cdot CH(O \cdot CO \cdot CH_3) \cdot CO_2H$. Krystalle (aus absol. Alkohol). F: 70—70,5° (LEVENE, WEST, *J. biol. Chem.* **16**, 477).

α-Mercapto-stearinsäure $C_{18}H_{36}O_2S = CH_3 \cdot [CH_2]_{15} \cdot CH(SH) \cdot CO_2H$. *B.* Beim Kochen von α-brom-stearinsaurem Kalium mit alkoh. NaSH (ECKERT, HALLA, *M.* **34**, 1811). — Perlmutterglänzende, schwach mercaptanartig riechende Blättchen (aus Eisessig oder Petroläther). F: 74°. — Liefert mit alkoh. Jodlösung Di-n-heptadecyl-disulfid-α.α'-dicarbonsäure. — **Kaliumsalz.** In Alkohol sehr wenig lösliche Nädelchen.

Di-n-heptadecyl-disulfid-α.α'-dicarbonsäure $C_{36}H_{70}O_4S_2 = \{CH_3 \cdot [CH_2]_{15} \cdot CH(CO_2H)-\}_2S_2$. *B.* Aus α-Mercapto-stearinsäure und alkoh. Jodlösung (ECKERT, HALLA, *M.* **34**, 1812). — Blättchen (aus Petroläther). F: 70—71°. Leicht löslich in den meisten

[1]) Jalapinolsäure ist nach dem Literatur-Schlußtermin des Ergänzungswerkes [1. I. 1920] von ASAHINA, YAOI (*C.* **1926** I, 916) und DAVIES, ADAMS (*Am. Soc.* **50**, 1749) als 10-Oxy-pentadecan-carbonsäure-(1) $CH_3 \cdot [CH_2]_4 \cdot CH(OH) \cdot [CH_2]_9 \cdot CO_2H$ erkannt worden.

Lösungsmitteln. — **Kaliumsalz.** Mikroskopische Schüppchen (aus Alkohol). Schwer löslich in Wasser und Alkohol.

2. ***4-Oxy-heptadecan-carbonsäure-(1), δ-Oxy-stearinsäure*** $C_{18}H_{36}O_3 = CH_3\cdot[CH_2]_{12}\cdot CH(OH)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Beim Erhitzen von Ölsäure mit konz. Kalilauge auf 220—230° unter 250 mm Druck (JEGOROW, Ж. **46**, 985; *C.* **1915** I, 934). — Schuppen (aus Alkohol). F: 54—55°. — Liefert beim Erwärmen mit Essigsäureanhydrid Heptadecen-(4)-carbonsäure-(1).

3. ***5-Oxy-heptadecan-carbonsäure-(1), ε-Oxy-stearinsäure,*** „**Dihydrolactarinsäure**" $C_{18}H_{36}O_3 = CH_3\cdot[CH_2]_{11}\cdot CH(OH)\cdot[CH_2]_4\cdot CO_2H$. *B.* Durch Reduktion der Lactarinsäure (Syst. No. 281) mit Natrium und Alkohol (BOUGAULT, CHARAUX, *C. r.* **153**, 573; *J. Pharm. Chim.* [7] **4**, 341). — Krystalle. F: 83°. 100 cm³ Äther lösen bei 22° ca. 3 g, 100 cm³ Chloroform ca. 1,2 g, 100 cm³ Benzol ca. 0,7 g Säure; unlöslich in Petroläther. — Nach Ersatz der Hydroxylgruppe durch Jod und Reduktion des Reaktionsproduktes mit Zink und Essigsäure entsteht Stearinsäure.

ε-Acetoxy-stearinsäure $C_{20}H_{38}O_4 = CH_3\cdot[CH_2]_{11}\cdot CH(O\cdot CO\cdot CH_3)\cdot[CH_2]_4\cdot CO_2H$. F: 52—53° (BOUGAULT, CHARAUX).

4. ***9-Oxy-heptadecan-carbonsäure-(1), ι-Oxy-stearinsäure*** $C_{18}H_{36}O_3 = CH_3\cdot[CH_2]_7\cdot CH(OH)\cdot[CH_2]_8\cdot CO_2H$ *(S. 365).* *B.* Durch Anlagerung von HI an Ölsäure und Behandeln der entstehenden Jodstearinsäure mit alkoh. Kalilauge, neben anderen Säuren (ARNAUD, POSTERNAK, *C. r.* **150**, 1527). — Blättchen. F: 83—84° (A., P.). Das Ammoniumsalz ist in überschüssigem konz. Ammoniak bei 13—14° praktisch unlöslich; auf Grund dieses Verhaltens läßt sich Oxystearinsäure von Ölsäure trennen (DAVID, *C. r.* **151**, 756).

Eine Säure, die identisch mit ι-Oxy-stearinsäure sein soll, findet sich im Leichenwachs (RUTTAN, MARSHALL, *J. biol. Chem.* **29**, 323). — Prismen (aus heißem Äther). F: 84,5°. n^{80}: 1,439. 100 g absol. Alkohol lösen bei 0° 1,87 g, bei 20,7° 9,17 g; 100 g absol. Äther lösen bei 21° 2,02 g. — **Silbersalz.** Krystalle.

5. ***10-Oxy-heptadecan-carbonsäure-(1), κ-Oxy-stearinsäure*** $C_{18}H_{36}O_3 = CH_3\cdot[CH_2]_6\cdot CH(OH)\cdot[CH_2]_9\cdot CO_2H$ *(S. 366).* *V.* Im Bodenhumus (SCHREINER, SHOREY, *Am. Soc.* **32**, 1674). — Platten (aus Alkohol). F: 84—85°. Schwer löslich in kaltem, leicht in heißem Alkohol, in Äther und Petroläther.

6. ***11-Oxy-heptadecan-carbonsäure-(1), λ-Oxy-stearinsäure*** $C_{18}H_{36}O_3 = CH_3\cdot[CH_2]_5\cdot CH(OH)\cdot[CH_2]_{10}\cdot CO_2H$ *(S. 366).* *B.* Durch Reduktion von Ricinolsäure in alkoh. Lösung mit Wasserstoff in Gegenwart von $Pt(OH)_2$ (FOKIN, Ж. **44**, 653; *C.* **1912** II, 2058). — Gibt beim Erhitzen mit konz. Oxalsäurelösung (F., Ж. **46**, 224; *C.* **1914** I, 2158) Heptadecen-(11)-carbonsäure-(1), beim Erhitzen mit HBr in Eisessig und darauffolgenden Kochen mit alkoh. Kalilauge außerdem noch Heptadecen-(10)-carbonsäure-(1) (F., Ж. **44**, 658; *C.* **1912** II, 2058). Einw. von P_2O_5: F., Ж. **46**, 225, 1030; *C.* **1914** I, 2158; **1915** I, 935. Einw. von $ZnCl_2$ auf die Glyceride und den Äthylester der λ-Oxy-stearinsäure: F., Ж. **46**, 1032; *C.* **1915** I, 935.

Ricinolsäuredibromid $C_{18}H_{34}O_3Br_2 = CH_3\cdot[CH_2]_5\cdot CH(OH)\cdot CH_2\cdot CHBr\cdot CHBr\cdot[CH_2]_7\cdot CO_2H$ *(S. 367).* Verhalten gegen Kaliumanilid: CHONOWSKI, *Am. Soc.* **36**, 1029.

7. ***Oxycarbonsäure*** $C_{18}H_{36}O_3$ ***aus Leichenwachs.*** *V.* Im Leichenwachs (RUTTAN, MARSHALL, *J. biol. Chem.* **29**, 323). — Platten (aus Äther). F: 78,5°. n^{81}: 1,4403. 100 g absol. Alkohol lösen 4,41 g bei 0°, 17,7 g bei 20,7°; 100 g absol. Äther lösen 3,48 g bei 21°. — **Silbersalz.** Nadeln.

8. ***Oxycarbonsäure*** $C_{18}H_{36}O_3$. *B.* Aus der aus Kork durch alkoh. Kalilauge isolierten Oxycarbonsäure $C_{18}H_{34}O_3$ (S. 139) bei der Reduktion mit Wasserstoff in Gegenwart von Palladium (SCURTI, TOMMASI, *G.* **46** II, 166). — Nadeln (aus Petroläther). F: 82—83°. Leicht löslich in Alkohol.

19. 1-Oxy-octadecan-carbonsäure-(1) $C_{19}H_{38}O_3 = CH_3\cdot[CH_2]_{16}\cdot CH(OH)\cdot CO_2H$. *B.* Aus 1-Brom-octadecan-carbonsäure-(1) (OSKERKO, Ж. **46**, 416; *C.* **1914** II, 1264). — Blättchen. F: 83—84°. Fast unlöslich in Petroläther, ziemlich leicht löslich in Alkohol und Essigester.

20. Oxycarbonsäure $C_{20}H_{40}O_3$ aus Muskatblüte, Macilolsäure. *V.* In geringer Menge in der Muskatblüte (TSCHIRCH, SCHKLOWSKY, *Ar.* **253**, 106). — Schuppen (aus Alkohol). F: 68° (unkorr.). Schwer löslich in kaltem, leicht in heißem Alkohol; leicht löslich in Chloroform, Benzol, Äther; löslich in kaltem Chloral. — $AgC_{20}H_{39}O_3$.

21. 1-Oxy-eikosan-carbonsäure-(1) $C_{21}H_{42}O_3 = CH_3\cdot[CH_2]_{18}\cdot CH(OH)\cdot CO_2H$. *B.* Man kocht 1-Brom-eikosan-carbonsäure-(1) mit 5%iger Kalilauge (LE SUEUR, WITHERS, *Soc.* **107**, 739). — Nadeln (aus Chloroform). F: 93—94°. Leicht löslich in kaltem Alkohol, Äther, Chloroform, Benzol, Aceton. — Verliert bei 280° CO.

22. Oxycarbonsäuren $C_{22}H_{44}O_3$.

1. ***1-Oxy-heneikosan-carbonsäure-(1), α-Oxy-behensäure*** $C_{22}H_{44}O_3 = CH_3\cdot[CH_2]_{19}\cdot CH(OH)\cdot CO_2H$ *(S. 368)*. Phellonsäure, der nach SCURTI, TOMMASI (*G.* **46** II, 161) diese Konstitution zukommen soll, s. Syst. No. 4861a.

2. ***12 (oder 13)-Oxy-heneikosan-carbonsäure-(1), μ (oder ν)-Oxy-behensäure*** $C_{22}H_{44}O_3 = CH_3\cdot[CH_2]_8\cdot CH(OH)\cdot[CH_2]_{11}\cdot CO_2H$ oder $CH_3\cdot[CH_2]_7\cdot CH(OH)\cdot[CH_2]_{12}\cdot CO_2H$ *(S. 368)*. *B.* Durch Einw. von konz. Schwefelsäure auf Erucasäure bei 25—30° und Verseifung des Reaktionsproduktes mit alkoh. Kalilauge (GRÜN, JANKO, *C.* **1916** I, 1139). — Kryställchen (aus Chloroform). F: 89—90°. Löslich in Chloroform, unlöslich in Petroläther, schwer löslich in den übrigen Lösungsmitteln. — Geht bei 220° und 7 mm Druck in Erucasäure über. Bei der Einw. von H_2SO_4 findet teilweise Veresterung, teilweise Wasserabspaltung statt. — Natriumsalz. Krystallmehl. 100 g Wasser lösen bei Zimmertemperatur 0,1 g, 100 cm³ 98%iger Alkohol lösen 0,5 g. — Kaliumsalz. Kryställchen. 100 g Wasser lösen bei Zimmertemperatur 0,3 g, 100 cm³ Alkohol lösen 0,8 g.

Methylester $C_{23}H_{46}O_3 = CH_3\cdot[CH_2]_8\cdot CH(OH)\cdot[CH_2]_{11}\cdot CO_2\cdot CH_3$ oder $CH_3\cdot[CH_2]_7\cdot CH(OH)\cdot[CH_2]_{12}\cdot CO_2\cdot CH_3$. Mikrokrystallinisch (aus Essigester) (GRÜN, JANKO, *C.* **1916** I, 1140). — F: 53°.

μ (oder ν)-Acetoxy-behensäuremethylester $C_{25}H_{48}O_4 = CH_3\cdot[CH_2]_8\cdot CH(O\cdot CO\cdot CH_3)\cdot[CH_2]_{11}\cdot CO_2\cdot CH_3$ oder $CH_3\cdot[CH_2]_7\cdot CH(O\cdot CO\cdot CH_3)\cdot[CH_2]_{12}\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Beim mehrstündigen Erhitzen des Methylesters mit Acetanhydrid (GRÜN, JANKO, *C.* **1916** I, 1140). — Geht bei der Destillation im Vakuum in Isoerucasäuremethylester über.

Äthylester $C_{24}H_{48}O_3 = CH_3\cdot[CH_2]_8\cdot CH(OH)\cdot[CH_2]_{11}\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ oder $CH_3\cdot[CH_2]_7\cdot CH(OH)\cdot[CH_2]_{12}\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus μ- oder ν-Oxy-behensäure und absol. Alkohol in Gegenwart von β-Naphthalinsulfonsäure (GRÜN, JANKO, *C.* **1916** I, 1139). — Krystalle (aus Essigester). F: 49,5°.

23. α-Oxy-lignocerinsäure $C_{24}H_{48}O_3 = C_{22}H_{45}\cdot CH(OH)\cdot CO_2H$. *B.* Aus α-Jod-lignocerinsäure durch Einw. von siedender alkoholischer Kalilauge (MEYER, BROD, SOYKA, *M.* **34**, 1122). — Krystalle (aus Ligroin). F: 92°.

α-Äthoxy-lignocerinsäure $C_{26}H_{52}O_3 = C_{22}H_{45}\cdot CH(O\cdot C_2H_5)\cdot CO_2H$. *B.* Aus α-Brom-lignocerinsäure und Natriumäthylat in siedendem Alkohol (MEYER, BROD, SOYKA, *M.* **34**, 1120). — Nadeln (aus Eisessig). F: 61—62°. Leicht löslich in organischen Lösungsmitteln.

24. Oxycarbonsäuren $C_{25}H_{50}O_3$.

1. ***1-Oxy-tetrakosan-carbonsäure-(1)*** $C_{25}H_{50}O_3 = CH_3\cdot[CH_2]_{22}\cdot CH(OH)\cdot CO_2H$. *B.* Das Kaliumsalz entsteht, wenn das Äthylamid der Säure nacheinander mit Essigsäureanhydrid, konz. Salzsäure und alkoh. Kalilauge erhitzt wird (BRIGL, *H.* **95**, 167, 190). — Mikrokrystallinisches Pulver (aus Aceton). F: 102—104°. Löslich in Äther.

2. ***Cerebronsäure*** $C_{25}H_{50}O_3 = HO\cdot C_{24}H_{48}\cdot CO_2H$ *(S. 369)*. Zur Konstitution vgl. BRIGL, *H.* **95**, 163, 193; LEVENE, TAYLOR, *J. biol. Chem.* **52**, 227.

a) Rechtsdrehende Präparate. *B.* Durch Spaltung von Cerebron (Syst. No. 4777) mit 10%iger methylalkoholischer Schwefelsäure auf dem Wasserbad und Verseifung des entstandenen Methylesters (THIERFELDER, *H.* **44**, 367; LEVENE, JACOBS, *J. biol. Chem.* **12**, 383; L., WEST, *J. biol. Chem.* **26**, 119; ROSENHEIM, *Biochem. J.* **10**, 146). Durch Spaltung von Cerebron mit 3%iger wäßriger Schwefelsäure bei 110—115° (L., W.) oder mit verd. Salzsäure (L., W.; R.). — F: 106—108° (L., J.), 105—106° (R.), 100—101° (KLENK, *H.* **166**, 279), 99—101° (BRIGL, *H.* **95**, 192), 99° (LEVENE, TAYLOR, *J. biol. Chem.* **52**, 235). Längeres Erhitzen auf 110° erniedrigt den Schmelzpunkt (R.). $[\alpha]_D^{20}$: +4,16° (in Pyridin; c = 4,5) (L., J.), +3,86° (in Pyridin; c = 3) (R.), +3,5° (in Pyridin; c = 8) (L., T.). $[\alpha]_D$: 1,75—1,90° (in Pyridin) (B.). — Gibt bei der Oxydation mit $KMnO_4$ in Aceton Lignocerinsäure (LEVENE, TAYLOR, *J. biol. Chem.* **52**, 236; vgl. a. L., JACOBS, *J. biol. Chem.* **12**, 385; L., WEST, *J. biol. Chem.* **14**, 263; **15**, 193; **16**, 477). Bei mehrstündigem Erhitzen mit Chloral auf 160° entsteht eine Verbindung $C_{27}H_{49}O_3Cl_3$ (BRIGL, *H.* **95**, 163, 193).

b) Inaktive Cerebronsäure(?). Die Natur der bei 82—84° schmelzenden, von LEVENE, JACOBS (*J. biol. Chem.* **12**, 383) und L., WEST (*J. biol. Chem.* **14**, 259) als „inaktive Cerebron-

säure" bezeichneten Säure ist unaufgeklärt (L., TAYLOR, *J. biol. Chem.* **52**, 231; vgl. BRIGL, *H.* **95**, 194; KLENK, *H.* **166**, 271); Überführung dieser Säure in einen Kohlenwasserstoff $C_{25}H_{52}$ (Ergw. Bd. I, S. 70): L., W. Als Racemform der rechtsdrehenden Cerebronsäure faßt BRIGL (*H.* **95**, 194) eine bei 97—100° schmelzende Säure auf, die er aus der akt. Säure durch 6-stdg. Erhitzen mit alkoh. Kalilauge auf 170° gewann (vgl. HOPPE-SEYLER-THIERFELDER, Physiologisch- und Pathologisch-chemische Analyse, 9. Aufl. [Berlin 1924], S. 91). — Synthetischer Aufbau einer inaktiven Cerebronsäure (F: 92,5°) aus Lignocerinsäure aus Erdnußöl: LEVENE, TAYLOR, *J. biol. Chem.* **52**, 227, 238.

25. Oxycarbonsäure $C_{28}H_{52}O_3$. *V.* Im Samen von Cucurbita Pepo (POWER, SALWAY, *Am. Soc.* **32**, 354). — Wachsähnliche Krystalle (aus Alkohol). F: 99°. Sehr wenig löslich in Petroläther, kaltem Alkohol, ziemlich löslich in heißem Alkohol, löslich in Essigester. — Gibt einen bei 61° schmelzenden Äthylester.

26. α-Oxy-montansäure $C_{28}H_{56}O_3 = C_{26}H_{53}\cdot CH(OH)\cdot CO_2H$ oder $C_{29}H_{58}O_3 = C_{27}H_{55}\cdot CH(OH)\cdot CO_2H$.

α-Äthoxy-montansäure $C_{30}H_{60}O_3 = C_{26}H_{53}\cdot CH(O\cdot C_2H_5)\cdot CO_2H$ oder $C_{31}H_{62}O_3 = C_{27}H_{55}\cdot CH(O\cdot C_2H_5)\cdot CO_2H$. Zur Konstitution vgl. die Ausführungen bei Montansäure, Ergw. Bd. II, S. 183. — *B.* Aus α-Brom-montansäure und Natriumäthylat in siedendem absol. Alkohol (MEYER, BROD, *M.* **34**, 1155). — Schuppen (aus Eisessig). F: 71°—72°. Sehr leicht löslich in siedendem Alkohol, Petroläther und Eisessig.

27. α-Oxy-melissinsäure $C_{30}H_{60}O_3 = C_{28}H_{57}\cdot CH(OH)\cdot CO_2H$ (*S. 369*) ist entsprechend ihrer Bildung aus α-Brom-melissinsäure (vgl. Ergw. Bd. II, S. 185) als $C_{31}H_{62}O_3 = C_{29}H_{59}\cdot CH(OH)\cdot CO_2H$ zu formulieren.

b) Oxy-carbonsäuren $C_nH_{2n-2}O_3$.

1. Oxycarbonsäuren $C_3H_4O_3$.

1. ***2-Oxy-äthen-carbonsäure-(1), β-Oxy-acrylsäure*** $C_3H_4O_3 = HO\cdot CH:CH\cdot CO_2H$ ist desmotrop mit Formylessigsäure, S. 221.

β-Äthoxy-acrylsäureäthylester $C_7H_{12}O_3 = C_2H_5\cdot O\cdot CH:CH\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ (*S. 370*). Kp_{11}: 83,5—84°; $D_4^{17,4}$: 0,9957; $n_\alpha^{18,1}$: 1,4444; $n_D^{18,1}$: 1,448; $n_\beta^{18,1}$: 1,4571; $n_\gamma^{18,1}$: 1,4650 (v. AUWERS, *B.* **44**, 3521).

β-Acetoxy-acrylsäureäthylester $C_7H_{10}O_4 = CH_3\cdot CO\cdot O\cdot CH:CH\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ (*S. 370*). Kp_{22}: 107°; $D_4^{18,3}$: 1,0903; $n_\alpha^{18,1}$: 1,4438; $n_D^{18,1}$: 1,447; $n_\beta^{18,1}$: 1,4560; $n_\gamma^{18,1}$: 1,4638 (v. AUWERS, *A.* **415**, 219).

2. ***1-Oxy-äthen-carbonsäure-(1), α-Oxy-acrylsäure*** $C_3H_4O_3 = CH_2:C(OH)\cdot CO_2H$ ist desmotrop mit Brenztraubensäure, S. 217.

α-Methoxy-acrylsäuremethylester $C_5H_8O_3 = CH_2:C(O\cdot CH_3)\cdot CO_2\cdot CH_3$. (Wurde nicht völlig rein erhalten.) *B.* Aus dem Dimethylacetal des Brenztraubensäuremethylesters (v. AUWERS, *B.* **44**, 3523). — Kp_{13}: 53—54°. $D_4^{18,1}$: 1,0701. $n_\alpha^{18,95}$: 1,4291; $n_D^{18,95}$: 1,432; $n_\beta^{18,95}$: 1,4396; $n_\gamma^{18,95}$: 1,4461.

α-Äthoxy-acrylsäureäthylester $C_7H_{12}O_3 = CH_2:C(O\cdot C_2H_5)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ (*S. 370*). Kp_{760}: 178—180°; Kp_{15}: 72,5—74,5°; $D_4^{18,2}$: 0,9937; $n_\alpha^{17,8}$: 1,4294; $n_D^{17,8}$: 1,432; $n_\beta^{17,8}$: 1,4392; $n_\gamma^{17,8}$: 1,4453 (v. AUWERS, *B.* **44**, 3524).

α-Acetoxy-acrylsäurenitril (?) $C_5H_5O_2N = CH_2:C(O\cdot CO\cdot CH_3)\cdot CN(?)$. *B.* Aus Keten und HCN unter anfänglich starker Kühlung (DEAKIN, WILSMORE, *Soc.* **97**, 1971). — Farbloses Öl. Riecht angenehm, etwas brennend. Erstarrt in flüssiger Luft. Kp_{772}: 173° (korr.); Kp_{100}: 110—110,4° (korr.). $D_4^{16,5}$: 1,0647. $n_\alpha^{16,9}$: 1,4244; n_D^{16}: 1,4277. Mischbar mit organischen Flüssigkeiten; schwer löslich in kaltem, leichter in heißem Wasser. — Bei längerer Einw. von Wasser entstehen ca. 2 Mol Essigsäure und ca. 1 Mol HCN, bei Einw. von Alkohol oder Anilin entsprechend Essigester und Acetanilid. Bei Einw. von Salzsäure auf die Lösung in Äther bei Zimmertemperatur entstehen NH_4Cl, Ameisensäure und Essigsäure.

β.β-Dichlor-α-äthoxy-acrylsäureäthylester $C_7H_{10}O_3Cl_2 = CCl_2:C(O\cdot C_2H_5)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus β.β.β-Trichlor-α-äthoxy-propionsäureäthylester bei Einw. von Triäthylamin in siedendem Äther (KÖTZ, *J. pr.* [2] **90**, 313). — Farblose, aromatisch riechende Flüssigkeit. Kp_6: 81—83°.

β.β-Dichlor-α-acetoxy-acrylsäurenitril $C_5H_3O_2NCl_2 = CCl_2:C(O\cdot CO\cdot CH_3)\cdot CN$. *B.* Aus β.β.β-Trichlor-α-acetoxy-propionsäurenitril bei Einw. von Triäthylamin in warmem Äther (KÖTZ, *J. pr.* [2] **90**, 306). — Kp_6: 78°.

2. Oxycarbonsäuren $C_4H_6O_3$.

1. ***1-Oxy-propen-(2)-carbonsäure-(1), Vinylglykolsäure*** $C_4H_6O_3 = CH_2:CH\cdot CH(OH)\cdot CO_2H$ *(S. 370)*. Katalytische Hydrierung der freien Säure und ihres Zinksalzes in Wasser bei Gegenwart von Palladium: BÖESEKEN, *R.* **35**, 278, 280.

2-Brom-1-oxy-propen-(2)-carbonsäure-(1), [α-Brom-vinyl]-glykolsäure $C_4H_5O_3Br = CH_2:CBr\cdot CH(OH)\cdot CO_2H$. *B.* Aus α-Brom-acrolein und HCN in Gegenwart von etwas KCN bei nachfolgender Verseifung des erhaltenen Nitrils mit Salzsäure (LESPIEAU, *C. r.* **153**, 952). — Krystalle (aus Benzol). F: 119—120°. — $KC_4H_4O_3Br$. Sehr zerfließliche Krystalle.

Äthylester $C_6H_9O_3Br = CH_2:CBr\cdot CH(OH)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. Kp_{750}: 216—217° (LESPIEAU, *C. r.* **153**, 952).

2. ***2-Oxy-propen-(1)-carbonsäure-(1), β-Oxy-crotonsäure*** $C_4H_6O_3 = CH_3\cdot C(OH):CH\cdot CO_2H$ ist desmotrop mit Acetessigsäure, S. 222.

β-Äthoxy-crotonsäure $C_6H_{10}O_3 = CH_3\cdot C(O\cdot C_2H_5):CH\cdot CO_2H$ *(S. 371)*. *B.* Aus β-Äthoxy-crotonaldehyd-diäthylacetal durch Oxydation an der Luft, rascher beim Durchleiten eines feuchten Sauerstoffstromes (VIGUIER, *C. r.* **153**, 1233; *A. ch.* [8] **28**, 508). — Prismen (aus Alkohol). F: 140° (Zers.) (V.). Ultraviolettes Absorptionsspektrum der freien Säure und ihres Natriumsalzes in Alkohol: HANTZSCH, SCHARF, *B.* **46**, 3580. Fast unlöslich in kaltem Wasser (V.). — Zersetzt sich in heißem Wasser unter CO_2-Entwicklung (V.).

β-Methoxy-crotonsäureäthylester, O-Methyl-acetessigsäureäthylester $C_7H_{12}O_3 = CH_3\cdot O\cdot C(CH_3):CH\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ *(S. 373)*. Gibt beim Erhitzen mit Allylalkohol und NH_4Cl und nachfolgenden Destillieren α-Allyl-acetessigester (CLAISEN, Priv.-Mitt.).

β-Äthoxy-crotonsäureäthylester, O-Äthyl-acetessigsäureäthylester $C_8H_{14}O_3 = C_2H_5\cdot O\cdot C(CH_3):CH\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ *(S. 373)*. Zur Darstellung aus Acetessigester, Orthoameisensäureester und Acetylchlorid nach CLAISEN (*B.* **26**, 2731) vgl. WISLICENUS, SCHÖLLKOPF, *J. pr.* [2] **95**, 281. — F: 32—33° (v. AUWERS, *B.* **44**, 3530). Kp_{12}: 86—86,5°; $D_4^{37,9}$: 0,9661; $n_\alpha^{37,6}$: 1,4431; $n_D^{37,6}$: 1,447; $n_\beta^{37,6}$: 1,4557; $n_\gamma^{37,6}$: 1,4632 (v. AU.). Ultraviolettes Absorptionsspektrum in Hexan, alkoh. Natriumäthylatlösung und Wasser: HANTZSCH, *B.* **43**, 3058; in absol. Alkohol: H., *B.* **45**, 567. — Entfärbt in alkoh. Lösung rasch 1 Mol Brom, wobei sich anscheinend α-Brom-β-äthoxy-crotonsäureäthylester bildet; bei Einw. von 2 Mol Brom in der Wärme werden HBr und C_2H_5Br abgespalten (K. H. MEYER, LENHARDT, *A.* **398**, 68). Gibt mit HNO_2 Isonitrosoacetessigester (M., L.). Liefert mit Oxalsäurediäthylester und Kaliumäthylat in Äther das Kaliumsalz des 2-Äthoxy-cyclopenten-(1)-dion-(4.5)-carbonsäure-(1)-äthylesters (Syst. No. 1429) (W., SCH.). Liefert mit p-Nitro-benzoldiazoniumhydroxyd p-Nitro-benzolazoacetessigester (Syst. No. 2068) (M., L.).

β-Acetoxy-crotonsäureäthylester, O-Acetyl-acetessigsäureäthylester $C_8H_{12}O_4 = CH_3\cdot CO\cdot O\cdot C(CH_3):CH\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ *(S. 373)*. $Kp_{9,5}$: 98°; $D_4^{14,95}$: 1,0644; $n_\alpha^{14,95}$: 1,4440; $n_D^{14,95}$: 1,447; $n_\beta^{14,95}$: 1,4551; $n_\gamma^{14,95}$: 1,4618 (v. AUWERS, *A.* **415**, 228).

β.β'-Thio-dicrotonsäure, Bis-[α-methyl-β-carboxy-vinyl]-sulfid $C_8H_{10}O_4S = HO_2C\cdot CH:C(CH_3)\cdot S\cdot C(CH_3):CH\cdot CO_2H$. *B.* Aus β-Chlor-crotonsäureäthylester oder β-Chlor-isocrotonsäureäthylester beim längeren Kochen mit K_2S in Alkohol; der erhaltene Diäthylester wird mit alkoh. Kalilauge zum Monoäthylester, dieser mit wäßr. Kalilauge zur freien Säure verseift (SCHEIBLER, BUBE, *B.* **48**, 1450). — Prismen (aus Wasser). F: 212—215° (CO_2-Entw.). Löslich bei Zimmertemperatur in ca. 25 Tln. Alkohol, löslich in heißem Eisessig, sehr wenig löslich in anderen organischen Lösungsmitteln; löslich in ca. 1000 Tln. Wasser bei Zimmertemperatur; löslich in konz. Schwefelsäure unter Gelbfärbung. — Geht beim Kochen mit Essigsäureanhydrid in ein Anhydrid $C_8H_8O_3S$ (Syst. No. 2761) über. — $CuC_8H_8O_4S$. Grüner Niederschlag. — $Ag_2C_8H_8O_4S + H_2O$. Prismen; sehr wenig löslich in Wasser; färbt sich am Licht bläulich. — $BaC_8H_8O_4S + H_2O$. Tafelförmige Krystalle; sehr leicht löslich in Wasser.

Dimethylester $C_{10}H_{14}O_4S = CH_3\cdot O_2C\cdot CH:C(CH_3)\cdot S\cdot C(CH_3):CH\cdot CO_2\cdot CH_3$. Krystalle. F: 23,5°. $Kp_{0,6}$: 116—117°. Sehr leicht löslich, außer in Wasser (SCHEIBLER, BUBE, *B.* **48**, 1454).

Monoäthylester $C_{10}H_{14}O_4S = HO_2C\cdot CH:C(CH_3)\cdot S\cdot C(CH_3):CH\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Bei vorsichtiger Verseifung des Diäthylesters mit alkoh. Kalilauge bei Zimmertemperatur (SCHEIBLER, BUBE, *B.* **48**, 1451). — Prismen (aus Benzol + Petroläther). F: 104—105°. Sehr leicht löslich in Chloroform und Benzol, leicht in Alkohol, Äther und Eisessig, schwer in Wasser, fast unlöslich in Petroläther. — Spaltet bei 210° CO_2 ab.

Diäthylester $C_{12}H_{18}O_4S = C_2H_5\cdot O_2C\cdot CH:C(CH_3)\cdot S\cdot C(CH_3):CH\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* s. oben bei der freien Säure. — Gelbes Öl. Kp_4: 150—153°; $Kp_{0,2}$: 135—137° (SCHEIBLER, BUBE, *B.* **48**, 1450). Leicht löslich in Petroläther, Ligroin, Alkohol, Benzol; löslich in konz. Salzsäure und Schwefelsäure. — Gibt mit SO_2Cl_2 β.β'-Thio-bis-[α-chlor-crotonsäureäthylester]. — $Na_2C_{12}H_{16}O_4S$. Gelbroter Niederschlag. Verharzt an feuchter Luft.

Diamid $C_8H_{12}O_2N_2S = H_2N\cdot CO\cdot CH:C(CH_3)\cdot S\cdot C(CH_3):CH\cdot CO\cdot NH_2$. Krystallpulver (aus Alkohol + Petroläther). F: 192°. Leicht löslich in Eisessig, löslich in Alkohol, schwer löslich in Benzol, Chloroform, Wasser, sehr wenig in Petroläther (SCHEIBLER, BUBE, *B.* **48**, 1455).

β.β'-Thio-bis-[α-chlor-crotonsäureäthylester] $C_{12}H_{16}O_4Cl_2S = C_2H_5\cdot O_2C\cdot CCl:C(CH_3)\cdot S\cdot C(CH_3):CCl\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. (Konnte nicht rein erhalten werden.) *B.* Aus β.β'-Thio-dicrotonsäureäthylester und SO_2Cl_2 in Äther (SCHEIBLER, BUBE, *B.* **48**, 1456). — Gelbes Öl von angenehmem Geruch. $Kp_{0,1}$: 158—160° (geringe Zersetzung). — Zersetzt sich gegen 230° unter Entwicklung von CO_2, HCl und H_2S. Reagiert mit Wasser und Alkohol träge, schneller mit Ammoniak.

3. ***1-Oxy-propen-(1)-carbonsäure-(2), β-Oxy-α-methyl-acrylsäure*** $C_4H_6O_3 = HO\cdot CH:C(CH_3)\cdot CO_2H$ ist desmotrop mit α-Formyl-propionsäure, S. 234.

β-Äthoxy-α-methyl-acrylsäureäthylester $C_8H_{14}O_3 = C_2H_5\cdot O\cdot CH:C(CH_3)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ *(S. 377)*. Kp: 195—196°. $D_4^{19,4}$: 0,9806. $n_\alpha^{21,6}$: 1,4465; $n_D^{21,6}$: 1,450; $n_\beta^{21,6}$: 1,4593; $n_\gamma^{21,6}$: 1,4676 (v. AUWERS, *B.* **44**, 3522).

β-Acetoxy-α-methyl-acrylsäureäthylester $C_8H_{12}O_4 = CH_3\cdot CO\cdot O\cdot CH:C(CH_3)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ *(S. 377)*. Kp_{11}: 101—102°. $D_4^{16,6}$: 1,0686. $n_\alpha^{16,6}$: 1,4474; $n_D^{16,6}$: 1,451; $n_\beta^{16,6}$: 1,4594; $n_\gamma^{16,6}$: 1,4668 (v. AUWERS, *A.* **415**, 220).

3. Oxycarbonsäuren $C_5H_8O_3$.

1. ***1-Oxy-buten-(2)-carbonsäure-(1), Angelactinsäure*** $C_5H_8O_3 = CH_3\cdot CH:CH\cdot CH(OH)\cdot CO_2H$.

β-Brom-angelactinsäure $C_5H_7O_3Br = CH_3\cdot CH:CBr\cdot CH(OH)\cdot CO_2H$. *B.* Durch Verseifen des Nitrils mit kalter konz. Salzsäure (VIGUIER, *C. r.* **150**, 1433; *A. ch.* [8] **28**, 463). — Krystalle (aus Essigester). F: 122°. Leicht löslich in Wasser, Alkohol, Äther, sehr wenig in kaltem Benzol und Chloroform. — $KC_5H_6O_3Br$. Prismen (aus Alkohol).

β-Brom-angelactinsäurenitril $C_5H_6ONBr = CH_3\cdot CH:CBr\cdot CH(OH)\cdot CN$. *B.* Aus α-Brom-crotonaldehyd und HCN in Gegenwart von 1—2% KCN unter Kühlung (VIGUIER, *C. r.* **150**, 1432; *A. ch.* [8] **28**, 462). — Kp_{15-20}: ca. 140—150° (Zers.).

2. ***3-Oxy-buten-(2)-carbonsäure-(2), β-Oxy-α-methyl-crotonsäure*** $C_5H_8O_3 = CH_3\cdot C(OH):C(CH_3)\cdot CO_2H$ ist desmotrop mit α-Methyl-acetessigsäure, S. 237.

Methoxymethyläther der β-Oxy-α-methyl-crotonsäure $C_7H_{12}O_4 = CH_3\cdot O\cdot CH_2\cdot O\cdot C(CH_3):C(CH_3)\cdot CO_2H$. *B.* Aus dem Methylester und KOH in Methanol (LAPWORTH, MELLOR, *Soc.* **107**, 1276). — Nadeln (aus Petroläther). F: 72°. Leicht löslich in den meisten organischen Flüssigkeiten, außer in Petroläther. — Kann unter 20 mm Druck unzersetzt destilliert werden; bei wiederholter Destillation unter gewöhnlichem Druck entsteht der Methoxymethyläther des Buten-(2)-ols-(2). Zerfällt beim Erhitzen mit Wasser im Rohr auf 150° in CO_2, Formaldehyd und Methyläthylketon.

Methoxymethyläther des β-Oxy-α-methyl-crotonsäuremethylesters $C_8H_{14}O_4 = CH_3\cdot O\cdot CH_2\cdot O\cdot C(CH_3):C(CH_3)\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Aus dem Natriumsalz des α-Methyl-acetessigsäuremethylesters und Chlordimethyläther in Äther bei 0° (LAPWORTH, MELLOR, *Soc.* **107**, 1276, 1280). — Farbloses Öl, riecht schwach ätherisch, stechend. Kp_{18}: 113°. — Ist gegen 50%ige Kalilauge beständig. Gibt mit Acetessigsäuremethylester in Essigsäureanhydrid bei Gegenwart von $ZnCl_2$ die Verbindung $C_{11}H_{14}O_5$ (s. bei Acetessigsäuremethylester, Syst. No. 280); analog entsteht mit Acetessigsäureäthylester die Verbindung $C_{12}H_{16}O_5$(?) (s. bei Acetessigsäureäthylester, Syst. No. 280).

β.β'-Thio-bis-[α-methyl-crotonsäure] $C_{10}H_{14}O_4S = HO_2C\cdot C(CH_3):C(CH_3)\cdot S\cdot C(CH_3):C(CH_3)\cdot CO_2H$. *B.* s. beim Dimethylester. — Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 181° (Zers.) (SCHEIBLER, BUBE, *B.* **48**, 1461).

β.β'-Thio-bis-[α-methyl-crotonsäuremethylester] $C_{12}H_{18}O_4S = CH_3 \cdot O_2C \cdot C(CH_3):C(CH_3) \cdot S \cdot C(CH_3):C(CH_3) \cdot CO_2 \cdot CH_3$. *B.* Aus β-Chlor-α.β-dimethyl-acrylsäuremethylester und K_2S beim längeren Kochen in Methanol, neben der freien Säure (SCHEIBLER, BUBE, *B.* **48**, 1460). — Gelbliches Öl. Kp_5: 149—150°.

4. 3-Oxy-penten-(1)-carbonsäure-(1), γ-Oxy-γ-äthyl-crotonsäure $C_6H_{10}O_3 = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH(OH) \cdot CH:CH \cdot CO_2H$.

1.2-Dibrom-3-oxy-penten-(1)-carbonsäure-(1) $C_6H_8O_3Br_2 = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH(OH) \cdot CBr:CBr \cdot CO_2H$. *B.* Aus 3-Oxy-pentin-(1)-carbonsäure-(1) und Brom in Äther (LESPIEAU, *A. ch.* [8] **27**, 184). — Krystalle (aus Benzol + Äther). F: 144—145°. — $KC_6H_7O_3Br_2 + H_2O$. Krystalle.

5. Oxycarbonsäuren $C_8H_{14}O_3$.

1. ***2-Oxy-hepten-(1)-carbonsäure-(1), β-Oxy-β-n-amyl-acrylsäure*** $C_8H_{14}O_3 = CH_3 \cdot [CH_2]_4 \cdot C(OH):CH \cdot CO_2H$.

β-Methoxy-β-n-amyl-acrylsäure $C_9H_{16}O_3 = CH_3 \cdot [CH_2]_4 \cdot C(O \cdot CH_3):CH \cdot CO_2H$ *(S. 382)*. $D_4^{60,6}$: 0,9650. $n_\alpha^{60,6}$: 1,45506; $n_D^{60,6}$: 1,459; $n_\beta^{60,6}$: 1,46841 (v. AUWERS, *A.* **415**, 227).

β-Methoxy-β-n-amyl-acrylsäuremethylester $C_{10}H_{18}O_3 = CH_3 \cdot [CH_2]_4 \cdot C(O \cdot CH_3):CH \cdot CO_2 \cdot CH_3$ *(S. 382)*. Kp_{14}: 114,5°. D_4^{23}: 0,9611. $n_\alpha^{23,1}$: 1,45157; $n_D^{23,1}$: 1,455; $n_\beta^{23,1}$: 1,46328; $n_\gamma^{23,1}$: 1,47076 (v. AUWERS, *A.* **415**, 228).

β-Äthoxy-β-n-amyl-acrylsäureäthylester $C_{12}H_{22}O_3 = CH_3 \cdot [CH_2]_4 \cdot C(O \cdot C_2H_5):CH \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ *(S. 382)*. Kp_{15}: 132,5°. $D_4^{23,2}$: 0,9307. $n_\alpha^{23,2}$: 1,44865; $n_D^{23,2}$: 1,452; $n_\beta^{23,2}$: 1,45996; $n_\gamma^{23,2}$: 1,46716 (v. AUWERS, *A.* **415**, 228).

2. ***3-Oxy-2-methyl-hexen-(5)-carbonsäure-(3), α-Oxy-α-allyl-isovaleriansäure*** $C_8H_{14}O_3 = (CH_3)_2CH \cdot C(OH)(CO_2H) \cdot CH_2 \cdot CH:CH_2$. *B.* Durch Verseifen des Äthylesters (DARZENS, *C. r.* **152**, 445). — F: 57°. Kp_{21}: 147°.

Äthylester $C_{10}H_{18}O_3 = (CH_3)_2CH \cdot C(OH)(CO_2 \cdot C_2H_5) \cdot CH_2 \cdot CH:CH_2$. *B.* Aus β.β-Dimethylglycidsäureäthylester und Allylzinkjodid (DARZENS, *C. r.* **152**, 445). — Kp_{21}: 90°; Kp: 198—199°.

6. Oxycarbonsäuren $C_{18}H_{34}O_3$.

1. ***11-Oxy-heptadecen-(8)-carbonsäuren-(1), λ-Oxy-ϑ-heptadecylen-α-carbonsäuren*** $C_{18}H_{34}O_3 = \begin{matrix} CH_3 \cdot [CH_2]_5 \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot C \cdot H \\ \Vert \\ HO_2C \cdot [CH_2]_7 \cdot C \cdot H \end{matrix}$ und

$$\begin{matrix} CH_3 \cdot [CH_2]_5 \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot C \cdot H \\ \Vert \\ H \cdot C \cdot [CH_2]_7 \cdot CO_2H. \end{matrix}$$

a) ***Niedrigschmelzende Form, Ricinusölsäure, Ricinolsäure*** $C_{18}H_{34}O_3 = CH_3 \cdot [CH_2]_5 \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot CH:CH \cdot [CH_2]_7 \cdot CO_2H$ *(S. 385)*. *V.* In den Früchten von Solanum dulcamara (ANDERSON, *Chem. N.* **104**, 2). — F: 5° (NOORDUYN, *R.* **38**, 323). Kp_{10}: 226° bis 228° (MÜHLE, *B.* **46**, 2095). D^{16}: 0,9538 (HARDY, *Pr. Roy. Soc.* [A] **88**, 311; *C.* **1913** II, 403). n_D^{15}: 1,46393 (SZALÁGYI, *Bio. Z.* **66**, 151). Oberflächenspannung bei 16,0°: 34,31 dyn/cm (H.). Oberflächenspannung an der Grenze gegen Wasser: H.; vgl. HARKINS, BROWN, DAVIES, *Am. Soc.* **39**, 357. Ausbreitung auf Wasser: LANGMUIR, *Am. Soc.* **39**, 1880. — Siedet im Vakuum unter 15 mm Druck unzersetzt; die unter diesen Bedingungen von KRAFFT (*B.* **21**, 2732) gefundene Säure $C_{18}H_{32}O_2$ *(Hptw. Bd. II, S. 497)* konnte nicht wieder erhalten werden (MÜHLE, *B.* **46**, 2095). Spaltet beim Erhitzen auf 140—150° in CO_2-Atmosphäre, namentlich in Gegenwart von etwas H_2SO_4, Wasser ab, wobei das kryoskopisch oder ebullioskopisch ermittelte Mol.-Gew. ansteigt, die Verseifungs- und die Jodzahl unverändert bleiben und die Säurezahl stark abnimmt (RASSOW, *Z. ang. Ch.* **26**, 316). Umwandlungen beim Erwärmen in Gegenwart von P_2O_5: FOKIN, Ж. **46**, 225, 1030; *C.* **1914** I, 2158; **1915** I, 935; in Gegenwart von $ZnCl_2$: F., Ж. **46**, 1035. Liefert mit Ozon in Chloroform Azelainsäure und anscheinend Azelainaldehydsäure (NOORDUYN, *R.* **38**, 323), mit einer alkal. $KMnO_4$-Lösung neben den Trioxystearinsäuren und Azelainsäure noch Önanthol (RASSOW, *Z. ang. Ch.* **26**, 318). Ricinolsäure wird durch Nickel und Wasserstoff bei 150° nur wenig angegriffen; bei 250° nimmt die Acetylzahl stark, die Jodzahl nur wenig ab (JÜRGENS, MEIGEN, *C.* **1916** II, 962). Gibt bei der Reduktion mit Wasserstoff in Gegenwart von kolloidem Platin λ-Oxy-stearinsäure (F., Ж. **44**, 653; *C.* **1912** II, 2058). Geht bei längerem Aufbewahren (wohl unter der Einw. von Feuchtigkeit) in eine Dioxystearin-

säure (S. 145, No. 8) über (MÜHLE). Liefert bei nacheinanderfolgender Einw. von N_2O_4 und rauchender Salzsäure im Rohr bei 130—140° Heptylsäure und Azelainsäure (JEGOROW, *J. pr.* [2] **86**, 539). Liefert bei Einw. von PCl_3, PBr_3 oder $POCl_3$ und Behandlung des Reaktions-Produktes mit heißem Wasser eine Verbindung $C_{18}H_{35}O_5P$ (zähflüssiges Öl) (J. D. RIEDEL, D.R.P. 299992; *C.* **1917** II, 510; *Frdl.* **13**, 946). Bei der Einw. von 40%iger Formaldehyd-Lösung und H_2SO_4 oder HCl bei 0° entsteht eine Verbindung $C_{37}H_{70}O_7$ (Säurezahl: 96; Verseifungszahl: 183); mit Formaldehyd in siedendem Methanol bei Gegenwart von Pikrinsäure entsteht die Verbindung $C_{39}H_{72}O_6$ (Verseifungszahl: 185; Jodzahl: 87); mit Formaldehyd in Alkohol bei Einleiten von HCl entsteht die Verbindung $C_{41}H_{80}O_8$ (Verseifungszahl: 165) (TSCHILIKIN, Ж. **44**, 520; *C.* **1912** II, 1528). Kondensation mit Formaldehyd, Aceton, Glucose und Rohrzucker bei Gegenwart von HCl oder H_2SO_4: Höchster Farbw., D. R. P. 226222; *C.* **1910** II, 1173; *Frdl.* **10**, 1300; mit Ameisensäure bei Gegenwart von konz. Schwefelsäure: H. F., D. R. P. 226223; *C.* **1910** II, 1174; *Frdl.* **10**, 1302. — Ricinolsäure kann in Form des Bleisalzes zur Wägung gebracht werden (BOSSHARD, COMTE, *Helv.* **1**, 256).

Ricinolsäuremethylester $C_{19}H_{36}O_3 = CH_3\cdot[CH_2]_5\cdot CH(OH)\cdot CH_2\cdot CH:CH\cdot[CH_2]_7\cdot CO_2\cdot CH_3$ *(S. 387)*. Kp_{15}: 225—227° (HALLER, BROCHET, *C. r.* **150**, 498). — Gibt mit Ozon bei Gegenwart von 10% Wasser neben öligen Produkten das Ozonid $C_{19}H_{36}O_7$ (s. u.).

Ozonid $C_{19}H_{36}O_7$. *B.* Bei der Behandlung von Ricinolsäuremethylester mit Ozon bei Gegenwart von 10% Wasser (HALLER, BROCHET, *C. r.* **150**, 498). — Weißes, an trockner Luft beständiges Pulver. F: 80—85°. — Bildet bei Behandlung mit wäßr. Sodalösung rechtsdrehende β-Oxy-pelargonsäure, Azelainsäure, Azelainsäuremonomethylester, Azelainaldehydsäuremethylester, ein Produkt, das nach Einw. von $KMnO_4$ Heptylsäure gibt, sowie Palmitin- und Stearinsäuremethylester in geringer Menge.

Ricinolsäureäthylester $C_{20}H_{38}O_3 = CH_3\cdot[CH_2]_5\cdot CH(OH)\cdot CH_2\cdot CH:CH\cdot[CH_2]_7\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ *(S. 387)*. Verhalten gegen Nickel und Wasserstoff bei 150—250°: JÜRGENS, MEIGEN, *C.* **1916** II, 962.

Ricinolsäureisobutylester $C_{22}H_{42}O_3 = CH_3\cdot[CH_2]_5\cdot CH(OH)\cdot CH_2\cdot CH:CH\cdot[CH_2]_7\cdot CO_2\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)_2$ *(S. 388)*. Dichte zwischen 25° (0,9017) und 75° (0,8657): WALDEN, *Ph. Ch.* **75**, 562. Oberflächenspannung zwischen 23° (30,30 dyn/cm) und 85,3° (25,64 dyn/cm): W. Dielektr.-Konst. bei 21°: 4,7 (W., *Ph. Ch.* **70**, 578).

γ-Chlor-propylenglykol-α-ricinoleat, Glycerin-α-chlorhydrin-α'-ricinoleat $C_{21}H_{39}O_4Cl = C_{17}H_{33}O\cdot CO\cdot O\cdot CH_2\cdot CH(OH)\cdot CH_2Cl$[1]. *B.* Aus Kaliumricinoleat und α-Dichlorhydrin bei ca. 160° im Wasserstoffstrom (IZAR, *Bio. Z.* **60**, 325). — Gelbes Öl. Leicht löslich in Äther, Benzol, Chloroform; schwer löslich in Methanol, Alkohol, Ligroin und CS_2.

γ-Chlor-propylenglykol-β-myristinat-α-ricinoleat, Glycerin-α-chlorhydrin-β-myristinat-α'-ricinoleat $C_{35}H_{65}O_5Cl = C_{13}H_{27}\cdot CO\cdot O\cdot CH(CH_2Cl)\cdot CH_2\cdot O\cdot CO\cdot C_{17}H_{33}O$. *B.* Durch Erhitzen von Kaliumricinoleat mit Glycerin-α.α'-dichlorhydrin-β-myristinat (IZAR, *Bio. Z.* **60**, 325). — Teigartige, gelbliche Masse. F: 15°. Leicht löslich in Äther, Benzol, Ligroin; schwer löslich in Methanol, Alkohol, Chloroform und CS_2.

Glycerin-α-monoricinoleat, α-Monoricinolein $C_{21}H_{40}O_5 = C_{17}H_{33}O\cdot CO\cdot O\cdot CH_2\cdot CH(OH)\cdot CH_2\cdot OH$. *B.* Durch Erhitzen von Kaliumricinoleat mit Glycerin-α-monochlorhydrin auf 160° im Wasserstoffstrom (IZAR, *Bio. Z.* **60**, 322). — Gelbliches Öl. Sehr leicht löslich in Äther, Benzol, Chloroform; schwer löslich in Methanol, Alkohol, Ligroin und CS_2.

Glycerin-β-myristinat-α-ricinoleat, β-Myristo-α-ricinolein $C_{35}H_{66}O_6 = C_{17}H_{33}O\cdot CO\cdot O\cdot CH_2\cdot CH(CH_2\cdot OH)\cdot O\cdot CO\cdot C_{13}H_{27}$. *B.* Durch Erhitzen von Glycerin-α-chlorhydrin-β-myristinat-α'-ricinoleat mit $AgNO_2$ auf 120—125° im Wasserstoffstrom (IZAR, *Bio. Z.* **60**, 326). — Amorphe, gelbliche Substanz. F: 33°. Leicht löslich in Äther, Benzol, Chloroform; schwer löslich in Alkohol, Methanol, Ligroin und CS_2.

Glycerin-α'-myristinat-α-ricinoleat, α'-Myristo-α-ricinolein $C_{35}H_{66}O_6 = C_{17}H_{33}O\cdot CO\cdot O\cdot CH_2\cdot CH(OH)\cdot CH_2\cdot O\cdot CO\cdot C_{13}H_{27}$. *B.* Durch Erhitzen von Kaliumricinoleat mit Glycerin-α-chlorhydrin-α'-myristinat auf 160° im Wasserstoffstrom (IZAR, *Bio. Z.* **60**, 326). — Teigartige, gelbliche Masse. Leicht löslich in Äther, Benzol, Chloroform; schwer löslich in Alkohol, Methanol, Ligroin und CS_2.

Glycerin-α.β-dimyristinat-α'-ricinoleat, α.β-Dimyristo-α'-ricinolein $C_{49}H_{92}O_7 = C_{13}H_{27}\cdot CO\cdot O\cdot CH_2\cdot CH(O\cdot CO\cdot C_{13}H_{27})\cdot CH_2\cdot O\cdot CO\cdot C_{17}H_{33}O$. *B.* Durch Erhitzen von Kaliumricinoleat mit α'.β-Dimyristo-glycerin-α-chlorhydrin auf 160° im Wasserstoffstrom (IZAR,

---

[1]) Zur Beurteilung der Konstitution dieser und der folgenden Verbindungen ist zu berücksichtigen, daß Glyceride bei längerem Erhitzen auf höhere Temperatur Umlagerungen erleiden (GRÜN, *Collegium* **1927**, 1), und daß bei der Überführung von Halohydrinen in die Hydroxyl-Verbindungen mit Hilfe von $AgNO_2$ Acylwanderungen eintreten können (vgl. E. FISCHER, *B.* **53**, 1589, 1624; BERGMANN, *H.* **137**, 26; B., SABETAY, *H.* **137**, 47). Vgl. auch AVERILL, ROCHE, KING, *Am. Soc.* **51**, 866; FAIRBOURNE, COWDREY, *Soc.* **1929**, 129.

Bio. Z. **60**, 326). — Teigartige gelbliche Masse. Leicht löslich in Äther, Benzol, Chloroform; schwer löslich in Alkohol, Methanol, Ligroin und CS_2.

Glycerin-α'-linolat-α-ricinoleat, α'-Linoleo-α-ricinolein $C_{39}H_{70}O_6 = C_{17}H_{31}\cdot CO\cdot O\cdot CH_2\cdot CH(OH)\cdot CH_2\cdot O\cdot CO\cdot C_{17}H_{33}O$. *B.* Durch Erhitzen von Kaliumricinoleat mit Glycerin-α-chlorhydrin-α'-linolat auf 160° im Wasserstoffstrom (IZAR, *Bio. Z.* **60**, 326). — Rötlichgelbes Öl. Leicht löslich in Äther, Benzol, Chloroform; schwer löslich in Alkohol, Methanol, Ligroin und CS_2.

Glycerin-β-myristinat-α'-linolat-α-ricinoleat, β-Myristo-α'-linoleo-α-ricinolein $C_{53}H_{98}O_7 = C_{17}H_{31}\cdot CO\cdot O\cdot CH_2\cdot CH(O\cdot CO\cdot C_{13}H_{27})\cdot CH_2\cdot O\cdot CO\cdot C_{17}H_{33}O$. *B.* Durch Erhitzen von Kaliumlinolat mit Glycerin-α-chlorhydrin-β-myristinat-α'-ricinoleat auf 160° im Wasserstoffstrom (IZAR, *Bio. Z.* **60**, 327). — Gelbliches Öl. Leicht löslich in Äther, Benzol, Chloroform; schwer löslich in Alkohol, Methanol, Ligroin und CS_2.

Glycerin-α.α'-diricinoleat, α.α'-Diricinolein $C_{39}H_{72}O_7 = C_{17}H_{33}O\cdot CO\cdot O\cdot CH_2\cdot CH(OH)\cdot CH_2\cdot O\cdot CO\cdot C_{17}H_{33}O$. *B.* Durch Erhitzen von Kaliumricinoleat mit α-Dichlorhydrin auf 160° im Wasserstoffstrom (IZAR, *Bio. Z.* **60**, 322). — Gelbliches Öl. Sehr leicht löslich in Äther, Benzol, Chloroform; schwer löslich in Methanol, Alkohol, Ligroin und CS_2.

Glycerin-β-myristinat-α.α'-diricinoleat, β-Myristo-α.α'-diricinolein $C_{53}H_{98}O_8 = C_{17}H_{33}O\cdot CO\cdot O\cdot CH_2\cdot CH(O\cdot CO\cdot C_{13}H_{27})\cdot CH_2\cdot O\cdot CO\cdot C_{17}H_{33}O$. *B.* Durch Erhitzen von Kaliumricinoleat mit Glycerin-α.α'-dichlorhydrin-β-myristinat auf 160° im Wasserstoffstrom (IZAR, *Bio. Z.* **60**, 327). — Gelbliche, amorphe, bei 0° feste Masse, bei 15° dickflüssiges Öl. Leicht löslich in Äther, Benzol, Chloroform; schwer löslich in Alkohol, Methanol, Ligroin und CS_2.

Glycerintriricinoleat, Triricinolein $C_{57}H_{104}O_9 = C_{17}H_{33}O\cdot CO\cdot O\cdot CH_2\cdot CH(O\cdot CO\cdot C_{17}H_{33}O)\cdot CH_2\cdot O\cdot CO\cdot C_{17}H_{33}O$ *(S. 388)*. *B.* Durch Erhitzen von Kaliumricinoleat mit Glycerintrichlorhydrin auf 160° im Wasserstoffstrom (IZAR, *Bio. Z.* **60**, 323). — Hellgelbes Öl. Sehr leicht löslich in Äther, Benzol, Chloroform; schwer löslich in Methanol, Alkohol, Ligroin und CS_2.

b) ***Hochschmelzende Form, Ricinelaidinsäure*** $C_{18}H_{34}O_3 = CH_3\cdot[CH_2]_5\cdot CH(OH)\cdot CH_2\cdot CH:CH\cdot[CH_2]_7\cdot CO_2H$ *(S. 388)*. Nadeln (aus Ligroin). F: 51—52°; Kp_{10}: 240—242° (MÜHLE, *B.* **46**, 2096). — Siedet im Vakuum unter 15—30 mm Druck unzersetzt; die unter diesen Bedingungen von MANGOLD (*M.* **15**, 309) gefundene Säure $C_{18}H_{32}O_2$ *(Hptw. Bd. II, S. 497)* konnte nicht wieder erhalten werden (MÜ., *B.* **46**, 2095). Zersetzt sich beim Destillieren unter 60 mm Druck unter Bildung von flüssigen Spaltungsprodukten (MÜ.; vgl. auch RASSOW, *Z. ang. Ch.* **26**, 320).

Acetylricinelaidinsäure $C_{20}H_{36}O_4 = CH_3\cdot[CH_2]_5\cdot CH(O\cdot CO\cdot CH_3)\cdot CH_2\cdot CH:CH\cdot[CH_2]_7\cdot CO_2H$. *B.* Aus Ricinelaidinsäure und Essigsäureanhydrid bei 150° (MÜHLE, *B.* **46**, 2096). — Hellgelbes zähes Öl. Leicht löslich in Alkohol, Äther und Eisessig.

c) ***Derivate der 11-Oxy-heptadecen-(8)-carbonsäuren-(1), deren sterische Zugehörigkeit fraglich ist.***

8.9-Dijod-11-oxy-heptadecen-(8)-carbonsäure-(1), Ricinstearolsäuredijodid $C_{18}H_{32}O_3I_2 = CH_3\cdot[CH_2]_5\cdot CH(OH)\cdot CH_2\cdot CI:CI\cdot[CH_2]_7\cdot CO_2H$. *B.* Aus Ricinstearolsäure und Jod in 75%iger Essigsäure (J. D. RIEDEL, D. R. P. 296495; *C.* **1917** I, 547; *Frdl.* **13**, 764). Aus Ricinstearolsäure und Jod in Eisessig bei schwachem Erwärmen (nicht über 40°); Ausbeute quantitativ (MÜHLE, *B.* **46**, 2092). Aus Ricinstearolsäure und Jod in CS_2 in Gegenwart von FeI_2 im Dunkeln; Ausbeute 50—60% (M.). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 62° (M.). Bräunt sich bei 130—140° und zersetzt sich bei 175° (M.). Schwer löslich in Ligroin, sonst leicht löslich (M.). — Spaltet beim Kochen mit KOH Jod ab (M.). — $NaC_{18}H_{31}O_3I_2$. Nadeln (aus Wasser) (M.). — $Ba(C_{18}H_{31}O_3I_2)_2$. Nadeln (aus verd. Alkohol) (M.).

Methylester $C_{19}H_{34}O_3I_2 = CH_3\cdot[CH_2]_5\cdot CH(OH)\cdot CH_2\cdot CI:CI\cdot[CH_2]_7\cdot CO_2\cdot CH_3$. Gelbliches Öl. Zersetzt sich bei 150°. Leicht löslich in Alkohol und Äther (MÜHLE, *B.* **46**, 2094).

Äthylester $C_{20}H_{36}O_3I_2 = CH_3\cdot[CH_2]_5\cdot CH(OH)\cdot CH_2\cdot CI:CI\cdot[CH_2]_7\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus Ricinstearolsäureäthylester und Jod in Eisessig (J. D. RIEDEL, D. R. P. 303052; *C.* **1918** I, 498; *Frdl.* **13**, 765). Durch Veresterung von Ricinstearolsäuredijodid in Alkohol mit Chlorwasserstoff (R.). — Nadeln (aus Ligroin oder Alkohol). F: 31°.

2. ***Oxycarbonsäure*** $C_{18}H_{34}O_3$ („Suberinsäure"). Zur Konstitution vgl. SCURTI, TOMMASI, *G.* **46** II, 160, 167. — *B.* Aus gepulvertem Kork bei Einw. von siedender, 3%iger alkoh. Kalilauge (GILSON, *La Cellule* **6** [1890], 78). — F: ca. 26—43° (SC., T.). Sehr leicht löslich in Alkohol, Äther, Chloroform, unlöslich in Petroläther und Wasser (G.). — Beim Erhitzen auf 100—170° entsteht eine feste Substanz von der gleichen Summenformel (G.). Liefert bei der Reduktion mit Wasserstoff bei Gegenwart von Palladium eine Oxystearinsäure (S. 132, No. 8) (SC., T.). — $KC_{18}H_{33}O_3$. Sehr leicht löslich in Alkohol und Wasser, unlöslich in Äther (G.). — $Ba(C_{18}H_{33}O_3)_2$ (G.).

c) Oxy-carbonsäuren $C_nH_{2n-4}O_3$.

1. 3-Oxy-propin-(1)-carbonsäure-(1), Oxymethyl-propiolsäure, γ-Oxy-tetrolsäure $C_4H_4O_3$ = HO·CH₂·C:C·CO₂H.

Äthylester $C_6H_8O_3$ = HO·CH₂·C:C·CO₂·C₂H₅. *B.* Aus γ-Oxy-tetrolsäure durch Kochen mit absol. Alkohol und H_2SO_4 (LESPIEAU, *A. ch.* [8] **27**, 178). — Kp_{14}: 126—127°. — Reagiert heftig mit Diäthylamin.

2. 3-Oxy-pentin-(1)-carbonsäure-(1), [α-Oxy-propyl]-propiolsäure $C_6H_8O_3$ = CH₃·CH₂·CH(OH)·C:C·CO₂H. *B.* Durch Einw. von CO_2 auf das aus Äthylacetylenylcarbinol und Äthylmagnesiumbromid in Äther entstehende Reaktionsprodukt (LESPIEAU, *A. ch.* [8] **27**, 184). — Krystalle (aus Benzol). F: 68—69°. — Liefert mit Brom in Äther 1.2-Dibrom-3-oxy-penten-(1)-carbonsäure-(1).

3. Ricinstearolsäure $C_{18}H_{32}O_3$ = CH₃·[CH₂]₅·CH(OH)·CH₂·C:C·[CH₂]₇·CO₂H (*S. 391*). *Darst.* Man läßt zu einem Gemisch von 1 kg Ricinusöl und ½ l Alkohol langsam 540 g Brom hinzufließen, kocht mit einer Lösung von 1,2 kg KOH in 0,8 l Wasser 10 Stdn., verdünnt mit der fünffachen Menge Wasser und säuert mit Schwefelsäure an (MÜHLE, *B.* **46**, 2094). — Nadeln (aus Ligroin). F: 51°; Kp_{10}: 260° (M.). — Gibt mit Jod in starker Essigsäure oder mit Jod und FeI_2 in CS_2 Ricinstearolsäuredijodid (M.; J. D. RIEDEL, D. R. P. 296495; *C.* 1917 I, 547; *Frdl.* **13**, 764). Liefert bei Einw. von PCl_3, PBr_3 oder $POCl_3$ und Behandlung des Reaktionsproduktes mit heißem Wasser zähflüssige, gelbe Öle der Zusammensetzung $C_{18}H_{33}O_5P$ (R., D. R. P. 299992; *C.* 1917 II, 510; *Frdl.* **13**, 946), bei Einw. von PCl_5 und Behandlung des Reaktionsproduktes mit Eiswasser λ-Chlor-stearolsäure (M., *B.* **46**, 2098).

Acetylricinstearolsäure $C_{20}H_{34}O_4$ = CH₃·[CH₂]₅·CH(O·CO·CH₃)·CH₂·C:C·[CH₂]₇·CO₂H. *B.* Aus Ricinstearolsäure und Essigsäureanhydrid bei 150° (MÜHLE, *B.* **46**, 2096). — Hellgelbes, zähes Öl. Leicht löslich in Alkohol, Äther, Eisessig.

Ricinstearolsäuremethylester $C_{19}H_{34}O_3$ = CH₃·[CH₂]₅·CH(OH)·CH₂·C:C·[CH₂]₇·CO₂·CH₃. Kp_{12}: 225°; D: 0,9389 (MÜHLE, *B.* **46**, 2097).

Ricinstearolsäureäthylester $C_{20}H_{36}O_3$ = CH₃·[CH₂]₅·CH(OH)·CH₂·C:C·[CH₂]₇·CO₂·C₂H₅. Kp_{12}: 230°; D: 0,9371; leicht löslich in Alkohol und Äther (MÜHLE, *B.* **46**, 2097). — Wird beim Aufbewahren braun und nimmt ranzigen Geruch an.

Glycerin-α-ricinstearolat $C_{21}H_{38}O_5$ = CH₃·[CH₂]₅·CH(OH)·CH₂·C:C·[CH₂]₇·CO·O·CH₂·CH(OH)·CH₂·OH. *B.* Aus Glycerin-α-monochlorhydrin und ricinstearolsaurem Natrium bei 150° im CO_2-Strom (MÜHLE, *B.* **46**, 2097). — Schwach gelbes, zähes Öl. Leicht löslich in Äther, schwer in Alkohol und Ligroin.

Glycerintriricinstearolat $C_{57}H_{98}O_9$ = C₁₇H₃₀(OH)·CO·O·CH₂·CH[O·CO·C₁₇H₃₀(OH)]·CH₂·O·CO·C₁₇H₃₀(OH). *B.* Aus Trichlorhydrin und ricinstearolsaurem Natrium im Einschlußrohr bei 190—200° (MÜHLE, *B.* **46**, 2097). — Zähes, gelbes Öl. Leicht löslich in Äther, schwer in Alkohol und Ligroin.

d) Oxy-carbonsäure $C_nH_{2n-8}O_3$.

7-Oxy-heptadiin-(1.5)-carbonsäure-(1) $C_8H_8O_3$ = HO·CH₂·C:C·CH₂·CH₂·C:C·CO₂H.

7-Methoxy-heptadiin-(1.5)-carbonsäure-(1) $C_9H_{10}O_3$ = CH₃·O·CH₂·C:C·CH₂·CH₂·C:C·CO₂H. *B.* Aus 7-Methoxy-heptadiin-(1.5) durch Einw. von Äthylmagnesiumbromid und Behandlung des Reaktionsproduktes mit CO_2 (LESPIEAU, *C. r.* **157**, 1440; *A. ch.* [9] **2**, 292). — Krystalle (aus CS_2). F: 46—47°.

2. Oxy-carbonsäuren mit 4 Sauerstoffatomen.

a) Oxy-carbonsäuren $C_nH_{2n}O_4$.

1. 1.2-Dioxy-äthan-carbonsäuren-(1), α.β-Dioxy-propionsäuren, Glycerinsäuren $C_3H_6O_4$ = HO·CH₂·CH(OH)·CO₂H.

a) ***In wäßr. Lösung rechtsdrehende Glycerinsäure, d-Glycerinsäure*** $C_3H_6O_4$ = HO·CH_2·CH(OH)·CO_2H *(S. 392).* Zur Konfiguration [1]) vgl. FREUDENBERG, *B.* **47**, 2028. — *B.* {Aus linksdrehendem Isoserin .... (E. FISCHER, JACOBS, *B.* **40**, 1070}; FREUDENBERG, *B.* **47**, 2032). — Bei mehrmaliger Behandlung von d-Glycerinsäureestern mit PCl_5 in Chloroform entstehen die entsprechenden Ester einer opt.-akt. α.β-Dichlorpropionsäure (Ergw. Bd. II, S. 111) und die entsprechenden Alkyl-[α.α.β.β.γ- oder α.α.β.γ.γ-pentachlor-propyl]-äther (Ergw. Bd. II, S. 111) (FRANKLAND, TURNBULL, *Soc.* **105**, 459). — $Ca(C_3H_5O_4)_2+2H_2O$. $[\alpha]_D^{16}$: —13,7° (in Wasser; p = 4) (FREU.). — Chininsalz. F: 187° bis 188°; $[\alpha]_D^{20}$: —126,6° (in Wasser; p = 4) (ANDERSON, *Am.* **42**, 422). F: 182°; $[\alpha]_D^{20}$: —124° (NEF, HEDENBURG, GLATTFELD, *Am. Soc.* **39**, 1643). — Brucinsalz. Platten. F: 222°; $[\alpha]_D^{20}$: —33,2° (in Wasser; p = 4) (A., *Am.* **42**, 423).

d-Glycerinsäuremethylester $C_4H_8O_4$ = HO·CH_2·CH(OH)·CO_2·CH_3 *(S. 392).* α_D: —12,53° (l = 19,84 cm) (FRANKLAND, TURNBULL, *Soc.* **105**, 459).

d-Glycerinsäureäthylester $C_5H_{10}O_4$ = HO·CH_2·CH(OH)·CO_2·C_2H_5 *(S. 393).* α_D^{11}: —22,73° (l = 19,84 cm) (F., T., *Soc.* **105**, 461).

d-Glycerinsäureisobutylester $C_7H_{14}O_4$ = HO·CH_2·CH(OH)·CO_2·CH_2·$CH(CH_3)_2$ *(S. 394).* α_D: —16,58° (l = 9,92 cm) (F., T., *Soc.* **105**, 462).

d-Glycerinsäure-n-heptylester $C_{10}H_{20}O_4$ = HO·CH_2·CH(OH)·CO_2·$[CH_2]_6$·CH_3 *(S. 394).* α_D^{22}: —11,75° (l = 10,05 cm) (F., T., *Soc.* **105**, 463).

b) ***In wäßr. Lösung linksdrehende Glycerinsäure, l-Glycerinsäure*** $C_3H_6O_4$ = HO·CH_2·CH(OH)·CO_2H *(S. 395).* *B.* Neben anderen Produkten beim Durchleiten von Luft durch eine alkal. Lösung von Maltose (GLATTFELD, HANKE, *Am. Soc.* **40**, 987, 989). — Chininsalz. Krystalle (aus Wasser). F: 178—180°; $[\alpha]_D^{20}$: —116,5° (in Wasser; p = 5) (G., HA., *Am. Soc.* **40**, 987). F: 165—167°; schwer löslich in Wasser (NEF, HEDENBURG, GLATTFELD, *Am. Soc.* **39**, 1643). — Brucinsalz. Krystalle. F: 222°; $[\alpha]_D^{20}$: —22,0° (in Wasser; p = 4) (ANDERSON, *Am.* **42**, 422).

c) ***Inaktive Glycerinsäure, dl-Glycerinsäure*** $C_3H_6O_4$ = HO·CH_2·CH(OH)·CO_2H *(S. 395).* *B.* Neben anderen Produkten bei der Einw. von Luft oder H_2O_2 auf alkalische Lösungen von d-Glucose (GLATTFELD, *Am.* **50**, 151; vgl. NEF, *A.* **403**, 217), d-Galaktose (NEF, *A.* **403**, 246, 265, 294) oder l-Arabinose (NEF, HEDENBURG, GLATTFELD, *Am. Soc.* **39**, 1643). — Elektrolytische Dissoziationskonstante k bei 25°: ca. $2,8\times10^{-4}$ (BÖESEKEN, *R.* **37**, 169). Die elektrische Leitfähigkeit wäßr. Lösungen wird durch Borsäure stark erhöht (B.). — Bei der Elektrolyse des Kupfersalzes entsteht Glykolaldehyd (NEUBERG, SCOTT, LACHMANN, *Bio. Z.* **24**, 158). Glycerinsäure liefert bei der Belichtung einer wäßr. Lösung in Sauerstoff-Atmosphäre CO_2, Formaldehyd und eine Substanz, aus der mit Phenylhydrazin Glyoxalphenylosazon erhalten wird (CIAMICIAN, SILBER, *B.* **47**, 641; *R. A. L.* [5] **23 I**, 115). Eine mit p-Nitro-phenylhydrazin Glyoxal-p-nitro-phenylosazon liefernde Verbindung entsteht auch beim Belichten einer wäßr. Lösung in Gegenwart von Eisensulfaten (NEUBERG, *Bio. Z.* **29**, 283); daneben bildet sich anscheinend Acetaldehyd (NEUBERG, *Bio. Z.* **67**, 60). Glycerinsäure liefert bei der Oxydation mit H_2O_2 in Gegenwart von Ferrosalzen nach NEUBERG, RUBIN (*Bio. Z.* **67**, 80) unter anderem geringe Mengen Acetaldehyd. In Barytwasser gelöste Glycerinsäure liefert beim Schütteln mit Kupferhydroxyd und Sauerstoff bei 67° Oxalsäure und CO_2 (TRAUBE, *B.* **44**, 3143). Glycerinsäure gibt bei der Oxydation mit Silberoxyd in alkal. Lösung Oxalsäure, Ameisensäure und CO_2 (BEHREND, DREYER, *A.* **416**, 221; vgl. NEF, *A.* **335**, 321). Gibt mit Mn_2O_3·H_2O Glykolaldehyd (nachgewiesen als Glyoxal-p-nitro-phenylosazon) (BÖESEKEN, VERKADE, *C.* **1917 I**, 851). Beim Erhitzen von glycerinsaurem Calcium mit PbO_2 und verd. Natronlauge wird Wasserstoff entwickelt (HEIMROD, LEVENE, *Bio. Z.* **29**, 38). Glycerinsäure liefert in 5—10%iger wäßr. Lösung mit p-Nitro-phenylhydrazin Glycerinaldehyd-p-nitro-phenylosazon HO·CH_2·C(:N·NH·C_6H_4·NO_2)·CH:N·NH·C_6H_4·NO_2 (Syst. No. 2068) (DAKIN, DUDLEY, *J. biol. Chem.* **15**, 137). — Glycerinsäure wird durch Trockenhefe oder Hefemacerationssaft zu CO_2, Acetaldehyd (LEBEDEW, *B.* **47**, 660; L., POLONSKI, *Biochem. J.* **11**, 195; Ж. **49**, 93, 344; *C.* **1923 III**, 1554; **1924 II**, 352; NEUBERG, KERB, *B.* **47**, 1308), Äthylalkohol (N., K.; L., P., Ж. **49**, 344; *C.* **1924 II**, 352) und Essigsäure (L., P., Ж. **49**, 344; *C.* **1924 II**, 352) vergoren. Über Vergärbarkeit durch lebende Hefe vgl. N., HILDESHEIMER, *Bio. Z.* **31**, 176; N., TIR, *Bio. Z.* **32**, 329; N., K., *B.* **47**, 1310. Verhalten bei der künstlichen Leberdurchblutung: PARNAS, BAER, *Bio. Z.* **41**, 413; FREISE, *Bio. Z.* **54**, 488; BARRENSCHEEN, *Bio. Z.* **58**, 297; BALDES, SILBERSTEIN, *H.* **100**, 41.

$Cu(C_3H_5O_4)_2$. 100 cm³ wäßr. Lösung enthalten 1,23 g Salz (PICKERING, *Soc.* **101**, 177). Farbstärke der wäßr. Lösung: P., *Soc.* **101**, 1628. Verhalten der wäßr. Lösung gegen Kalilauge:

---

[1]) Auf Grund der neueren stereochemischen Systematik ist diese Säure jetzt als l(+)-Glycerinsäure zu bezeichnen (vgl. FREUDENBERG, *Naturwiss.* **16**, 585).

P., *Soc.* **101**, 185; gegen Kupferacetat: P., *Soc.* **99**, 810. — $Cu(C_3H_5O_4)_2+H_2O$. *B.* Die durch Auflösen von $CuCO_3$ in Glycerinsäure erhaltene Lösung wird mit Alkohol und Äther gefällt (P., *Soc.* **101**, 176). In Wasser unbegrenzt löslich. Geht in wäßr. Lösung bei Wasserbadtemperatur in das hellblaue Salz $3Cu(C_3H_5O_4)_2+CuO$(?) über. — Brucinsalz. Prismen. F: 220°; $[\alpha]_D^{20}$: —28,2°; löslich in 20 Tln. heißem absol. Alkohol (NEF, *A.* **403**, 260). Beim Abkühlen der heißen Lösung in absol. Alkohol erfolgt teilweise Zerlegung in die Komponenten.

Glycerinsäuremethylester $C_4H_8O_4 = HO\cdot CH_2\cdot CH(OH)\cdot CO_2\cdot CH_3$ *(S. 397)*. Geschwindigkeit der Verseifung durch verd. Salzsäure bei 25°: PALOMAA, *C.* **1913 II**, 1956. Glycerinsäuremethylester liefert mit Guanidin in Alkohol 4-Oxo-2-imino-5-oxymethyl-oxazolidin $HN:C\langle\begin{smallmatrix}NH-CO\\O-CH\cdot CH_2\cdot OH\end{smallmatrix}$ (Syst. No. 4300) (TRAUBE, ASCHER, *B.* **46**, 2083).

Glycerinsäureäthylester $C_5H_{10}O_4 = HO\cdot CH_2\cdot CH(OH)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ *(S. 397)*. Geschwindigkeit der Verseifung durch 0,1 n-Salzsäure bei 25°, 35° und 45°: DRUSHEL, DEAN, *C.* **1913 II**, 135; durch verd. Natronlauge bei 0° und 25°: DEAN, *C.* **1913 II**, 347.

β-Methoxy-α-äthoxy-propionsäureäthylester $C_8H_{16}O_4 = CH_3\cdot O\cdot CH_2\cdot CH(O\cdot C_2H_5)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus Glycerin-α-monomethyläther durch Einw. von Äthyljodid und Silberoxyd (IRVINE, MACDONALD, SOUTAR, *Soc.* **107**, 349). — Flüssigkeit. Kp_{12}: 57—58°.

Glycerinhydroxamsäure $C_3H_7O_4N = HO\cdot CH_2\cdot CH(OH)\cdot CO\cdot NH\cdot OH$. *B.* Aus Glycerinaldehyd und Benzolsulfhydroxamsäure in alkal. Lösung (ANGELI, ALESSANDRI, *R. A. L.* [5] **23 II**, 105). — Sirup. — Zersetzt sich langsam bei gewöhnlicher Temperatur, fast explosiv beim Erhitzen. Gibt mit $FeCl_3$ weinrote, mit Kupfersalzen violette bis blaue Färbungen. — $Cu_3(C_3H_4O_4N)_2$(?). Grün.

d) ***Optisch aktives Glycerinsäure-Derivat von unbekannter sterischer Zugehörigkeit.***

Disulfid einer optisch aktiven α-Oxy-β-sulfhydryl-propionsäure, β.β'-Dioxy-diäthyldisulfid-β.β'-dicarbonsäure $C_6H_{10}O_6S_2 = HO_2C\cdot CH(OH)\cdot CH_2\cdot S\cdot S\cdot CH_2\cdot CH(OH)\cdot CO_2H$ *(S. 397)*. *B.* Aus Cystindimethylester durch Einw. von salpetriger Säure und Erwärmen des Reaktionsproduktes mit Wasser (CURTIUS, *J. pr.* [2] **95**, 362). — $CaC_6H_8O_6S_2$.

2. Oxycarbonsäuren $C_4H_8O_4$.

1. ***1.2-Dioxy-propan-carbonsäuren-(1), α.β-Dioxy-buttersäuren, β-Methyl-glycerinsäuren*** $C_4H_8O_4 = CH_3\cdot CH(OH)\cdot CH(OH)\cdot CO_2H$.

a) ***Inaktive Form der hochschmelzenden α.β-Dioxy-buttersäure*** (*S. 398*). Chininsalz. F: 174° (MORRELL, HANSON, *Soc.* **85**, 200). Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol, sehr wenig in Benzol. $[\alpha]_D^{20}$: —130° (in absol. Alkohol; c = 2); $[\alpha]_D^{16}$: —108,93° (in Wasser; c = 4,5). — Brucinsalz $C_{23}H_{26}O_4N_2+C_4H_8O_4$. Nadeln (aus Alkohol). F: 236° (Zers.) (M., H., *Soc.* **85**, 199). Sehr leicht löslich in Wasser; 1 Tl. löst sich in 15 Tln. siedendem Alkohol. $[\alpha]_D^{20}$: —15° (in Alkohol; c = 1); $[\alpha]_D^{16}$: —28,12° (in Wasser; c = 10).

b) ***Linksdrehende Form der hochschmelzenden α.β-Dioxy-buttersäure*** (*S. 398*). Chinidinsalz $C_{20}H_{24}O_2N_2+C_4H_8O_4+1^1/_2H_2O$. Sechsseitige Platten (aus Wasser). F: 114° (MORRELL, HANSON, *Soc.* **85**, 200). Eine bei 14,9° gesättigte Lösung enthält 1,64 g in 100 g. $[\alpha]_D^{16}$: +143,46° (in Wasser; c = 3), +159,04° (in Alkohol; c = 4).

2. ***1.3-Dioxy-propan-carbonsäure-(1), α.γ-Dioxy-buttersäure*** $C_4H_8O_4 = HO\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH(OH)\cdot CO_2H$.

a) Rechtsdrehende Form. *B.* Aus der inaktiven Form durch Umkrystallisieren des Chinin- oder Brucinsalzes (NEF, *A.* **376**, 37). — Gibt mit Salpetersäure (D: 1,21) bei 45—50° d-Äpfelsäure. — Calciumsalz. $[\alpha]_D$: +20° (p = 4). — Chininsalz. Nadeln (aus Wasser). F: 150°. $[\alpha]_D^{20}$: —110° (in Wasser; p = 4). — Brucinsalz $C_{23}H_{26}O_4N_2+C_4H_8O_4+4H_2O$. Tafeln (aus Wasser). Wird im Vakuum über H_2SO_4 wasserfrei. F (wasserfrei): 188° (Zers.). $[\alpha]_D^{20}$: —20,58° (in Wasser; p = 4).

b) Linksdrehende Form. *B.* Aus der inaktiven Form durch Umkrystallisieren des Brucinsalzes (NEF, *A.* **376**, 39). — Brucinsalz. Prismen (aus Alkohol). F: 188°. $[\alpha]_D^{20}$: —34,13° (in Wasser; p = 4).

c) Inaktive Form. *B.* Das Lacton (Syst. No. 2506) entsteht: Durch Einw. von 8 n-Natronlauge bei Wasserbadtemperatur unter Luftausschluß auf Glykolaldehyd, l-Arabinose, l-Xylose, d-Galaktose, d-Glucose, d-Mannose, d-Fructose (NEF, *A.* **376**, 15, 31, 40, 44, 61, 89). Durch Einw. von 1 n-$Ba(OH)_2$-Lösung auf d-Galaktose und d-Glucose bei 60—100° (UPSON, *Am.* **45**, 459, 472). Aus γ-Chlor-α-oxy-buttersäure beim Kochen der wäßr. Lösung oder beim Aufbewahren des Ammoniumsalzes (RASKE, *B.* **45**, 731). — dl-α.γ-Dioxy-buttersäure läßt sich durch Umkrystallisieren des Chininsalzes oder des Brucinsalzes aus Wasser in die optisch-

aktiven Formen spalten (N., *A.* **376**, 37). — $Ca(C_4H_7O_4)_2+2H_2O$. Verliert das Wasser über P_2O_5 bei 100° und 15 mm Druck. Sehr leicht löslich in Wasser, unlöslich in organischen Lösungsmitteln (R.). — Brucinsalz. Prismen (aus absol. Alkohol). F: ca. 188° (Zers.); $[\alpha]_D^{20}$: —27,2° (in Wasser; p = 4); löslich in 10 Tln. warmem absolutem Alkohol (N., *A.* **376**, 31).

3. ***2.3-Dioxy-propan-carbonsäure-(1), β.γ-Dioxy-buttersäure*** $C_4H_8O_4$ = $HO \cdot CH_2 \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ *(S. 398)*. Brucinsalz. Nadeln (aus Alkohol). F: 170° (NEF, *A.* **376**, 35).

4. ***Optisch aktive Dioxybuttersäure aus Maltose*** $C_4H_8O_4$. Stellung der Hydroxylgruppen unbekannt. — *B.* Bei der Oxydation einer Lösung von Maltose in verd. Kalilauge mit Luftsauerstoff (GLATTFELD, HANKE, *Am. Soc.* **40**, 987). — Nicht rein erhalten. — Gibt ein bei 102,5° schmelzendes Phenylhydrazid. — Chininsalz. F: 168—172°. $[\alpha]_D^{20}$: —120,30°. — Brucinsalz. F: 178°. $[\alpha]_D^{20}$: —23,60°.

5. ***1.2-Dioxy-propan-carbonsäure-(2), α.β-Dioxy-isobuttersäure*** $C_4H_8O_4$ = $HO \cdot CH_2 \cdot C(CH_3)(OH) \cdot CO_2H$.

α-Oxy-β-acetoxy-isobuttersäureäthylester $C_8H_{14}O_5 = CH_3 \cdot CO \cdot O \cdot CH_2 \cdot C(CH_3)(OH) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Aus β-Chlor-α-oxy-isobuttersäureäthylester und Natriumacetat bei 190—200° (FOURNEAU, TIFFENEAU, *Bl.* [4] **15**, 22). — Kp: 226—229°. D_4^0: 1,135.

α-Oxy-β-acetoxy-isobuttersäurepropylester $C_9H_{16}O_5 = CH_3 \cdot CO \cdot O \cdot CH_2 \cdot C(CH_3)(OH) \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3$. *B.* Aus β-Chlor-α-oxy-isobuttersäurepropylester und Natriumacetat (FOURNEAU, TIFFENEAU, *Bl.* [4] **15**, 22). — Kp_{770}: 244—245°. D_4^0: 1,1001. — Gibt mit $SOCl_2$ und Pyridin bei 0° α-Chlor-β-acetoxy-isobuttersäurepropylester.

α-Oxy-β-isovaleryloxy-isobuttersäurepropylester $C_{12}H_{22}O_5 = (CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot CO \cdot O \cdot CH_2 \cdot C(CH_3)(OH) \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3$. *B.* Aus β-Chlor-α-oxy-isobuttersäurepropylester und Natriumisovalerianat bei 190—200° (FOURNEAU, TIFFENEAU, *Bl.* [4] **15**, 22). — Flüssigkeit von schwachem Geruch. Kp: 272°.

6. ***Dioxypropancarbonsäure*** $C_4H_8O_4$. Vgl. a. *Hptw. S. 399 No. 5.* *B.* Neben anderen Produkten bei der Einw. von 10%iger Kalilauge auf Cellulosenitrat (Schießbaumwolle mit 13% N) (BERL, FODOR, *C.* **1910** II, 1039). — $Ba(C_4H_7O_4)_2$.

3. **1.2-Dioxy-2-methyl-propan-carbonsäure-(1), α.β-Dioxy-isovaleriansäure, β.β-Dimethyl-glycerinsäure** $C_5H_{10}O_4 = (CH_3)_2C(OH) \cdot CH(OH) \cdot CO_2H$. *B.* Aus 2.4.4-Tribrom-2-methyl-butanon-(3) durch Erhitzen mit wäßr. Kalilauge (FAWORSKI, WANSCHEIDT, Ж. **44**, 1365; *J. pr.* [2] **88**, 666). — Dicke, sirupartige Flüssigkeit. — Gibt bei der Destillation mit wäßr. Schwefelsäure α-Oxy-isobutyraldehyd, der durch Ag_2O in α-Oxy-isobuttersäure übergeführt wird. — Das Silbersalz ist sehr unbeständig.

Isobutylester $C_9H_{18}O_4 = (CH_3)_2C(OH) \cdot CH(OH) \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3)_2$. Zähe Flüssigkeit von eigentümlichem, würzigem Geruch. Kp: 231° (Zers.); Kp_{11}: 121°; D_4^{17}: 1,0752 (FAWORSKI, WANSCHEIDT, Ж. **44**, 1365; *J. pr.* [2] **88**, 667).

4. Oxycarbonsäuren $C_6H_{12}O_4$.

1. ***1.2-Dioxy-3-methyl-butan-carbonsäure-(1), α.β-Dioxy-isocapronsäure, β-Isopropyl-glycerinsäure*** $C_6H_{12}O_4 = (CH_3)_2CH \cdot CH(OH) \cdot CH(OH) \cdot CO_2H$ *(S. 402)*. *B.* {Beim Behandeln .... (BRAUN, *M.* **17**, 216}; POWER, TUTIN, ROGERSON, *Soc.* **103**, 1280). — Blättchen (aus Benzol + wenig Essigester). F: 109°. — Wird durch CrO_3 zu Isobuttersäure oxydiert.

2. ***2.3-Dioxy-pentan-carbonsäure-(3), β-Methyl-α-äthyl-glycerinsäure*** $C_6H_{12}O_4 = CH_3 \cdot CH(OH) \cdot C(C_2H_5)(OH) \cdot CO_2H$.

Nitril $C_6H_{11}O_2N = CH_3 \cdot CH(OH) \cdot C(C_2H_5)(OH) \cdot CN$. *B.* Aus Pentanol-(2)-on-(3) und HCN (GAUTHIER, *C. r.* **152**, 1102). — Kp_{20}: 130°.

3. ***1.3.-Dioxy-2.2-dimethyl-propan-carbonsäure-(1)*** $C_6H_{12}O_4 = HO \cdot CH_2 \cdot C(CH_3)_2 \cdot CH(OH) \cdot CO_2H$ *(S. 402)*. *B.* Das entsprechende γ-Lacton, α-Oxy-β.β-dimethyl-butyrolacton (Syst. No. 2506), entsteht durch Einw. von HCN auf β-Oxy-α.α-dimethyl-propionaldehyd bezw. dessen Natriumbisulfit-Verbindung und Verseifung des entstandenen Oxynitrils mit Salzsäure (GLASER, *M.* **25**, 47; KOHN, NEUSTÄDTER, *M.* **39**, 295).

5. Oxycarbonsäuren $C_{10}H_{20}O_4$.

1. ***5.6-Dioxy-2.6-dimethyl-heptan-carbonsäure-(1), ε.ζ-Dioxy-dihydrocitronellsäure, Dioxydihydrocitronellsäure von Semmler*** $C_{10}H_{20}O_4 = (CH_3)_2C(OH) \cdot$

CH(OH)·CH_2·CH_2·CH(CH_3)·CH_2·CO_2H *(S. 405)*. *B.* Neben anderen Produkten aus Citronellal durch Einw. von Sauerstoff im Sonnenlicht in Gegenwart von Wasser (SERNAGIOTTO, *R. A. L.* [5] **24** I, 853; *G.* **45** II, 84). — $AgC_{10}H_{19}O_4$. Schwer löslich in Wasser.

2. ***1.2-Dioxy-2.6-dimethyl-heptan-carbonsäure-(1), α.β-Dioxy-dihydrocitronellsäure, Dioxydihydrocitronellsäure von Cusmano*** $C_{10}H_{20}O_4$ = $(CH_3)_2$CH·$[CH_2]_3$·C(CH_3)(OH)·CH(OH)·CO_2H. *B.* Aus α.β-Dioxy-citronellsäure (S. 146) bei der Reduktion mit Wasserstoff und Platinschwarz (CUSMANO, *R. A. L.* [5] **24** II, 526; *G.* **46** I, 288). — $NaC_{10}H_{19}O_4$. Nadeln. Ziemlich schwer löslich in kaltem Wasser. Bleibt bis 220° unverändert, liefert bei höherem Erhitzen 2-Methyl-heptanon-(6). — $AgC_{10}H_{19}O_4$. Blättchen. Löslich in siedendem Wasser.

6. **Ipurolsäure** $C_{14}H_{28}O_4$ = $(HO)_2C_{13}H_{25}$·CO_2H [1]) *(S. 405)*. *V.* Im Jalapenharz (aus den Wurzeln von Ipomoea purga Hayne) (POWER, ROGERSON, *C.* **1909** II, 984; *Am. Soc.* **32**, 107). — Eine Lösung von 2,6 g Ipurolsäure in 20 cm³ absol. Alkohol zeigt keine meßbare Drehung (P., R., *Soc.* **101**, 16 Anm.).

Ipurolsäuremethylester $C_{15}H_{30}O_4$ = $(HO)_2C_{13}H_{25}$·CO_2·CH_3 *(S. 405)*. $[\alpha]_D$: +1,69° (in absol. Alkohol; c = 3,5) (POWER, ROGERSON, *Soc.* **101**, 16 Anm.).

7. **1.2-Dioxy-pentadecan-carbonsäure-(1),** α.β-**Dioxy-palmitinsäure** $C_{16}H_{32}O_4$ = CH_3·$[CH_2]_{12}$·CH(OH)·CH(OH)·CO_2H.

a) Höherschmelzende Form. *B.* Durch Oxydation von Pentadecen-(1)-carbonsäure-(1) mit alkal. $KMnO_4$-Lösung unter Eiskühlung (SIMOWSKI, Ж. **47**, 2122; *C.* **1916** II, 377). — Nadeln (aus Äther). F: 125—127°; erstarrt bei 123—121°. 100 g Alkohol lösen bei 19° 1,43 g, 100 g Äther lösen bei 18° 0,15 g.

b) Niedrigerschmelzende Form. *B.* Durch Oxydation von Pentadecen-(1)-carbonsäure-(1) mit Perschwefelsäure bei 40—55° (SIMOWSKI, Ж. **47**, 2123; *C.* **1916** II, 377). — F: 105—106,5°; erstarrt bei 102,5—100°. 100 g Alkohol lösen bei 19° 7,94 Tle., 100 g Äther lösen bei 18° 1,39 g.

8. **Oxycarbonsäuren** $C_{18}H_{36}O_4$.

1. ***4.5-Dioxy-heptadecan-carbonsäure-(1), δ.ε-Dioxy-stearinsäure*** $C_{18}H_{36}O_4$ = CH_3·$[CH_2]_{11}$·CH(OH)·CH(OH)·$[CH_2]_3$·CO_2H. *B.* Aus Heptadecen-(4)-carbonsäure-(1) und $KMnO_4$ (POSTERNAK, *C. r.* **162**, 946). — Nadeln (aus Äther). F: 94°.

2. ***5.6-Dioxy-heptadecan-carbonsäure-(1), ε.ζ-Dioxy-stearinsäure*** $C_{18}H_{36}O_4$ = CH_3·$[CH_2]_{10}$·CH(OH)·CH(OH)·$[CH_2]_4$·CO_2H.

a) ε.ζ-Dioxy-stearinsäure vom Schmelzpunkt 122° *(S. 406)*. *B.* {Aus Petroselinsäure . . . (VONGERICHTEN, KÖHLER, *B.* **42**, 1639)}; AFANASSJEWSKI, Ж. **47**, 2126; *C.* **1916** II, 377). Aus der Heptadecen-(5)-carbonsäure-(1) vom Schmelzpunkt 54° durch Oxydation mit Perschwefelsäure bei 50—60° (A.). — F: 120—123°; erstarrt bei 116—114° (A.).

b) ε.ζ-Dioxy-stearinsäure vom Schmelzpunkt 117,5°. *B.* Durch Oxydation der bei 54° schmelzenden Heptadecen-(5)-carbonsäure-(1) mit alkal. $KMnO_4$-Lösung (ARNAUD, POSTERNAK, *C. r.* **150**, 1131; vgl. indessen AFANASSJEWSKI, Ж. **47**, 2126; *C.* **1916** II, 377). — Blättchen. F: 117,5°. Schwer löslich in Äther, fast unlöslich in kaltem, ziemlich löslich in heißem Alkohol.

c) ε.ζ-Dioxy-stearinsäure vom Schmelzpunkt 96—99°. *B.* Aus Heptadecen-(5)-carbonsäure-(1) vom Schmelzpunkt 33—34° (Petroselinsäure) durch Oxydation mit Perschwefelsäure bei 35—40° (AFANASSJEWSKI, Ж. **47**, 2124; *C.* **1916** II, 377). Aus Heptadecen-(5)-carbonsäure-(1) vom Schmelzpunkt 54° durch Oxydation mit alkal. $KMnO_4$-Lösung (A.; vgl. indessen ARNAUD, POSTERNAK, *C. r.* **150**, 1131). — Krystalle (aus Äther). F: 96° bis 99°; erstarrt bei 92—90°.

3. ***6.7-Dioxy-heptadecan-carbonsäure-(1), ζ.η-Dioxy-stearinsäure*** $C_{18}H_{36}O_4$ = CH_3·$[CH_2]_9$·CH(OH)·CH(OH)·$[CH_2]_5$·CO_2H. *B.* Aus Heptadecen-(6)-carbonsäure-(1) und $KMnO_4$ (POSTERNAK, *C. r.* **162**, 946). — Nadeln. F: 96,5°.

4. ***7.8-Dioxy-heptadecan-carbonsäure-(1), η.ϑ-Dioxy-stearinsäure*** $C_{18}H_{36}O_4$ = CH_3·$[CH_2]_8$·CH(OH)·CH(OH)·$[CH_2]_6$·CO_2H. *B.* Aus Heptadecen-(7)-carbonsäure-(1) und $KMnO_4$ (ARNAUD, POSTERNAK, *C. r.* **150**, 1527). — Blättchen. F: 98,5°.

---

[1]) In einer nach dem Literatur-Schlußtermin des Ergänzungswerkes [1. I. 1920] veröffentlichten Arbeit formulieren ASAHINA, SHIMIDZU (*C.* **1922** I, 976; vgl. auch A., NAKANISHI, *C.* **1926** I, 135) die Ipurolsäure als CH_3·CH_2·CH_2·CH(OH)·$[CH_2]_7$·CH(OH)·CH_2·CO_2H.

5. ***8.9-Dioxy-heptadecan-carbonsäure-(1), ϑ.ι-Dioxy-stearinsäure*** $C_{18}H_{36}O_4 = CH_3\cdot[CH_2]_7\cdot CH(OH)\cdot CH(OH)\cdot[CH_2]_7\cdot CO_2H$.

a) ***Hochschmelzende ϑ.ι-Dioxy-stearinsäure*** $C_{18}H_{36}O_4 = CH_3\cdot[CH_2]_7\cdot CH(OH)\cdot CH(OH)\cdot[CH_2]_7\cdot CO_2H$.

α) Inaktive Form *(S. 406). B.* Neben anderen Verbindungen aus Ölsäure und Sauerstoff im Sonnenlicht bei Gegenwart von Wasser (CIAMICIAN, SILBER, *B.* **47**, 643; *R. A. L.* [5] **23** I, 117). — F: 133°. — Die beim Schmelzen mit KOH (LE SUEUR, *Soc.* **79**, 1315) entstehende zweibasische Säure $C_{18}H_{34}O_5$ ist α-Oxy-α-n-octyl-sebacinsäure; die daneben entstehende „Glycidsäure $C_{18}H_{34}O_3$" ist 8-Oxo-hexadecan-carbonsäure-(1) (LE SUEUR, WITHERS, *Soc.* **105**, 2800). ϑ.ι-Dioxy-stearinsäure liefert bei Einw. von KOH und Wasser in Gegenwart von etwas $KClO_3$ bei 200—220° Pelargonsäure und Azelainsäure (ECKERT, *M.* **38**, 5). — Trennung von Tetraoxystearinsäure durch Extraktion mit Äther: MATTHES, RATH, *Ar.* **252**, 702.

β) Linksdrehende Form *(S. 408).* Strychninsalz $C_{21}H_{22}O_2N_2 + C_{18}H_{36}O_4 + 2^1/_2 H_2O$. Perlmutterglänzende Blätter (aus verd. Alkohol). F: 128—130° (FREUNDLER, *Bl.* [3] **13**, 1053).

b) ***Niedrigerschmelzende ϑ.ι-Dioxy-stearinsäure*** $C_{18}H_{36}O_4 = CH_3\cdot[CH_2]_7\cdot CH(OH)\cdot CH(OH)\cdot[CH_2]_7\cdot CO_2H$ *(S. 408). V.* Ist in Böden ziemlich verbreitet; wird in unfruchtbaren Böden häufiger angetroffen als in fruchtbaren (SCHREINER, LATHROP, *Am. Soc.* **33**, 1414; **34**, 1247).

6. ***10.11-Dioxy-heptadecan-carbonsäure-(1), κ.λ-Dioxy-stearinsäure*** $C_{18}H_{36}O_4 = CH_3\cdot[CH_2]_5\cdot CH(OH)\cdot CH(OH)\cdot[CH_2]_9\cdot CO_2H$. *B.* Neben anderen Produkten bei der Oxydation von Heptadecen-(10)-carbonsäure-(1) mit $KMnO_4$ (FOKIN, Ж. **44**, 660; *C.* **1912** II, 2058). — Krystalle (aus heißem Alkohol). F: 106—108°.

7. ***11.12-Dioxy-heptadecan-carbonsäure-(1), λ.μ-Dioxy-stearinsäure*** $C_{18}H_{36}O_4 = CH_3\cdot[CH_2]_4\cdot CH(OH)\cdot CH(OH)\cdot[CH_2]_{10}\cdot CO_2H$. Über die Beziehungen zu der im *Hptw. (S. 409)* unter der gleichen Formel aufgeführten Verbindung von HARTLEY (*C.* **1909** II, 922) ist nichts bekannt. — *B.* Neben anderen Produkten bei der Oxydation von Heptadecen-(11)-carbonsäure-(1) mit alkal. $KMnO_4$-Lösung (FOKIN, Ж. **44**, 658; *C.* **1912** II, 2058). — F: 85—88°, erstarrt bei 84—82°. — $Ba(C_{18}H_{35}O_4)_2$.

8. ***Dioxystearinsäure aus Ricinusöl*** $C_{18}H_{36}O_4 = (HO)_2C_{17}H_{33}\cdot CO_2H$ *(S. 409).* Zum Vorkommen im Ricinusöl vgl. noch FAHRION, *C.* **1916** II, 580. — *B.* Bei längerem Aufbewahren von Ricinusölsäure (vielleicht durch Einw. von Feuchtigkeit) (MÜHLE, *B.* **46**, 2095). — Blättchen (aus Alkohol); F: 140—141° (M.). Nadeln (aus Alkohol); F: 144° (korr.) (F.). Leicht löslich in Alkohol, Äther, Eisessig (M.).

9. ***Oxycarbonsäure $C_{18}H_{36}O_4$ von unbekannter Konstitution.*** *B.* Durch Oxydation von Cheiranthussäure (Ergw. Bd. II, S. 205) mit alkal. $KMnO_4$-Lösung (MATTHES, BOLTZE, *Ar.* **250**, 221). — F: 118°. n_D^{80}: 1,4570.

9. **Dioxydihydrojecoleinsäure** $C_{19}H_{38}O_4 = C_{18}H_{35}(OH)_2\cdot CO_2H$. *B.* Durch Behandlung der flüssigen Fettsäuren des Dorschlebertrans mit $KMnO_4$ in alkal. Lösung (HEYERDAHL in F. PECKEL MÖLLER, Cod-Liver Oil and Chemistry [London-Christiania 1895], S. XCVI; *Ch. Z.* **19** Repert. 375; *C.* **1896** I, 171). — Krystalle (aus Chloroform). F: 114° bis 116°. — $AgC_{19}H_{37}O_4$.

Diacetat $C_{23}H_{42}O_6 = C_{18}H_{35}(O\cdot CO\cdot CH_3)_2\cdot CO_2H$. *B.* Durch Kochen der Säure mit Acetanhydrid (HEYERDAHL).

10. **12.13-Dioxy-heneikosan-carbonsäure-(1),** *μ.ν*-**Dioxy-behensäure** $C_{22}H_{44}O_4 = CH_3\cdot[CH_2]_7\cdot CH(OH)\cdot CH(OH)\cdot[CH_2]_{11}\cdot CO_2H$ *(S. 410).*

Hochschmelzende Form. *Darst.* 33 g Erucasäure und 14 g KOH werden in 2 l Wasser gelöst und bei 0° unter starkem Rühren mit einer Lösung von 32 g $KMnO_4$ in 1500 cm³ Wasser versetzt (LE SUEUR, WITHERS, *Soc.* **105**, 2814). — F: 127—128° (LE S., W.). — Gibt mit 5 Tln. KOH und 2 Tln. Wasser bei 240—245° 12-Oxy-eikosan-dicarbonsäure-(1.12) (LE S., W.), mit 6 Tln. KOH, 3 Tln. Wasser und 0,6 Tln. $KClO_3$ bei 200—220° Pelargonsäure und Brassylsäure (ECKERT, *M.* **38**, 6).

11. **Lanocerinsäure** $C_{30}H_{60}O_4 = (HO)_2C_{29}H_{57}\cdot CO_2H$ *(S. 411).* Die von DARMSTÄDTER, LIFSCHÜTZ (*B.* **28**, 3133; **29**, 1474) so bezeichnete Substanz wurde im Wollfett nicht wieder gefunden (RÖHMANN, *Bio. Z.* **77**, 298, 321).

b) Oxy-carbonsäuren $C_nH_{2n-2}O_4$.

1. **1.2-Dioxy-äthen-carbonsäure-(1)**, *α.β*-**Dioxy-acrylsäure, „Oxybrenztraubensäure"** $C_3H_4O_4$ = HO·CH:C(OH)·CO_2H bezw. desmotrope Formen s. unter der Formel OHC·CH(OH)·CO_2H (Syst. No. 318).

2. **1.2-Dioxy-2.6-dimethyl-hepten-(5 u. 6)-carbonsäure-(1)**, *α.β*-**Dioxy-citronellsäure** $C_{10}H_{18}O_4$ = CH_2:C(CH_3)·CH_2·CH_2·CH_2·C(CH_3)(OH)·CH(OH)·CO_2H und $(CH_3)_2C$:CH·CH_2·CH_2·C(CH_3)(OH)·CH(OH)·CO_2H. *B.* Aus Tribromtetrahydrocarvon und 2,5%iger Natronlauge (CUSMANO, *R. A. L.* [5] **24** II, 523; *G.* **46** I, 285). — Flüssigkeit. Wurde nicht rein erhalten. — Gibt bei der Oxydation mit PbO_2 und Essigsäure oder bei der trocknen Destillation des Natriumsalzes Methylheptenon. Liefert mit Wasserstoff und Platinschwarz *α.β*-Dioxy-dihydrocitronellsäure. — $NaC_{10}H_{17}O_4$ + $C_{10}H_{18}O_4$. Schuppen (aus Wasser). F: 155°. Reagiert sauer. — $NaC_{10}H_{17}O_4$. Blättchen (aus Wasser). Erweicht bei 185° und schmilzt bei etwas höherer Temperatur unter Zersetzung. Löslich in siedendem Alkohol, löslich in kaltem Wasser zu ca. 8%. — $AgC_{10}H_{17}O_4$. Blättchen. Ziemlich schwer löslich in kaltem Wasser; wird durch heißes Wasser zersetzt. — $Ba(C_{10}H_{17}O_4)_2$ + $2H_2O$. Blättchen (aus Wasser).

3. Oxy-carbonsäuren mit 5 Sauerstoffatomen.

a) Oxy-carbonsäuren $C_nH_{2n}O_5$.

1. **1.2.3-Trioxy-propan-carbonsäuren-(1)**, *α.β.γ*-**Trioxy-buttersäuren** $C_4H_8O_5$ = HO·CH_2·CH(OH)·CH(OH)·CO_2H.

a) *Erythronsäuren* $C_4H_8O_5$ = I. HO·CH_2·C(H)(OH)—C(H)(OH)·CO_2H und II. HO·CH_2·C(OH)(H)—C(OH)(H)·CO_2H.

α) *Linksdrehende Erythronsäure, d-Erythronsäure* (Konfiguration entsprechend Formel I) *(S. 411)*. *B.* Neben anderen Produkten bei der Oxydation alkal. Lösungen von l-Xylose mit Luftsauerstoff (NEF, HEDENBURG, GLATTFELD, *Am. Soc.* **39**, 1648), von d-Galaktose mit Luftsauerstoff (N., *A.* **403**, 220, 244), H_2O_2 (N., *A.* **403**, 291) oder Kupferhydroxyd (N., *A.* **403**, 282), von d-Glucose mit Luftsauerstoff oder H_2O_2 (GLATTFELD, *Am.* **50**, 149; vgl. N., *A.* **403**, 217). — Chininsalz. Nadeln (aus Alkohol). F: 166°; $[\alpha]_D^{20}$: —106,9° (in Wasser; p = 4) (G., *Am.* **50**, 150). — Brucinsalz $C_{23}H_{26}O_4N_2$ + $C_4H_8O_5$. Krystalle (aus wäßr. Alkohol). Zersetzt sich bei ca. 215° (RUFF, *B.* **32**, 3678); F: 212—214° (G., *Am.* **50**, 148). Sehr leicht löslich in Wasser, sehr wenig in absol. Alkohol, unlöslich in Äther, Aceton, Chloroform; $[\alpha]_D^{20}$: —23,5° (in Wasser; c = 4) (R.), —25,62° (in Wasser; p = 4) (G.), —23,09° (in 12,5%iger Lösung) (LESPIEAU, *C. r.* **144**, 145; *Bl.* [4] **1**, 1117), —23,42° (in Wasser; p = 4) (ANDERSON, *Am.* **42**, 428). — Strychninsalz $C_{21}H_{22}O_2N_2$ + $C_4H_8O_5$ + H_2O. Nadeln (aus Wasser oder verd. Alkohol) (MORRELL, CROFTS, *Soc.* **81**, 673; G., *Am.* **50**, 150). Hält das Krystallwasser bei 130° noch zurück (M., C.). F: 198—199°; $[\alpha]_D^{20}$: —16,84° (in Wasser; p = 4) (G.).

β) *Rechtsdrehende Erythronsäure, l-Erythronsäure* (Konfiguration entsprechend Formel II) *(S. 412)*. *B.* Neben anderen Produkten beim Durchleiten von Luft durch eine Lösung von l-Arabinose in 2%iger Kalilauge (NEF, HEDENBURG, GLATTFELD, *Am. Soc.* **39**, 1640) und bei der Oxydation von l-arabonsaurem Calcium mit H_2O_2 in Gegenwart von Ferriacetat (NEUBERG, HIRSCHBERG, *Bio. Z.* **27**, 332). — Versuche zur Überführung in l-Glycerinaldehyd durch Elektrolyse des Kupfersalzes und Oxydation mit H_2O_2 in Gegenwart von basischem Eisenacetat: NEU., HI. — $Ba(C_4H_7O_5)_2$ + $2H_2O$ (NEU., HI., *Bio. Z.* **27**, 332). — Brucinsalz $C_{23}H_{26}O_4N_2$ + $C_4H_8O_5$. Prismen. Zersetzt sich bei 212° (RUFF, *B.* **34**, 1368). Leicht löslich in Wasser, schwer in absol. Alkohol, unlöslich in Chloroform und Äther. $[\alpha]_D^{20}$: —30,7° (p = 9); —28,4° (p = 4).

γ) *Inaktive Erythronsäure, dl-Erythronsäure* (Formel I + Formel II) *(S. 412)*. Zur Darstellung durch Oxydation von Erythrit mit verd. Salpetersäure vgl. NEUBERG,

Bio. Z. **24**, 168. — Bei der Elektrolyse des Kupfersalzes entsteht dl-Glycerinaldehyd (N., SCOTT, LACHMANN, *Bio. Z.* **24**, 157). — Brucinsalz. Krystalle. F: 210° (Zers.); $[\alpha]_D^{20}$: —33,8° (p = 10); fast unlöslich in absolutem, ziemlich löslich in gewöhnlichem Alkohol (LESPIEAU, *C. r.* **144**, 145; *Bl.* [4] **1**, 1117).

b) ***Threonsäuren*** $C_4H_8O_5$ = I. $HO\cdot CH_2\cdot \overset{OH}{\underset{H}{C}}—\overset{H}{\underset{OH}{C}}\cdot CO_2H$ und II. $HO\cdot CH_2\cdot \overset{H}{\underset{OH}{C}}—\overset{OH}{\underset{H}{C}}\cdot CO_2H$.

α) ***d-Threonsäure*** (Konfiguration entsprechend Formel I). *B.* Neben anderen Produkten beim Durchleiten von Luft durch eine Lösung von l-Arabinose in 2%iger Kalilauge (NEF, HEDENBURG, GLATTFELD, *Am. Soc.* **39**, 1642). — Nicht in freiem Zustand bekannt. Das Lacton ist amorph, das Phenylhydrazid (Syst. No. 2046) schmilzt bei 157°.

β) ***l-Threonsäure*** (Konfiguration entsprechend Formel II) *(S. 412)*. *B.* Aus d-Glycerinaldehyd durch Anlagerung von Blausäure und Hydrolyse des Oxynitrils (WOHL, MOMBER, *B.* **50**, 458). Bei der Oxydation alkal. Lösungen von l-Xylose mit Luftsauerstoff (NEF, HEDENBURG, GLATTFELD, *Am. Soc.* **39**, 1646), von d-Glucose mit Luftsauerstoff oder mit H_2O_2 (GLATTFELD, *Am.* **50**, 150; vgl. NEF, *A.* **403**, 217), von d-Galaktose mit Luftsauerstoff oder mit H_2O_2 (NEF, *A.* **403**, 220, 291). — Chininsalz. Nadeln (aus absol. Alkohol). F: 168°; $[\alpha]_D^{20}$: —116,99° (in Wasser; c = 4) (NEF, *A.* **403**, 266). — Brucinsalz. Platten. F: 213° bis 214°; $[\alpha]_D^{20}$: —32,4° (in Wasser; c = 4) (ANDERSON, *Am.* **42**, 424). Tafeln; F: 214°; $[\alpha]_D^{20}$: —32,4° (in Wasser; c = 4) (NEF, *A.* **403**, 259, 266). Nadeln (aus Wasser); F: 204° (Zers.); $[\alpha]_D^{17}$: —29,9° (in Wasser; c = 4) (WOHL, MOMBER, *B.* **50**, 458). F: 210°; $[\alpha]_D^{20}$: —27,23° (G., *Am.* **50**, 150). — Strychninsalz. Tafeln (aus verd. Alkohol). F: 115—120°; $[\alpha]_D^{20}$: —28,5° (in Wasser; c = 4) (NEF, *A.* **403**, 265).

2. Oxycarbonsäuren $C_5H_{10}O_5$.

1. ***1.2.3-Trioxy-butan-carbonsäuren-(1), α.β.γ-Trioxy-n-valeriansäuren*** $C_5H_{10}O_5 = CH_3\cdot[CH(OH)]_3\cdot CO_2H$.

a) ***α.β.γ-Trioxy-n-valeriansäure aus akt. Methyltetrose*** $C_5H_{10}O_5$ = $CH_3\cdot \overset{OH}{\underset{H}{C}}—\overset{OH}{\underset{H}{C}}—\overset{H}{\underset{OH}{C}}\cdot CO_2H$ *(S. 413)*. Zur Konfiguration vgl. HUDSON, CHERNOFF, *Am. Soc.* **40**, 1005. — *B.* Das Lacton (Syst. No. 2527) entsteht beim Durchleiten von Luft durch eine alkal. Lösung von Rhamnose (H., CH.). — Brucinsalz $C_{23}H_{26}O_4N_2 + C_5H_{10}O_5 + H_2O$. Nadeln. F: 150° bei raschem Erhitzen; sehr leicht löslich in Wasser, schwer in absol. Alkohol, heißem Chloroform, unlöslich in Äther, Essigester, kaltem Chloroform (RUFF, *B.* **35**, 2367).

Amid $C_5H_{11}O_4N = CH_3\cdot[CH(OH)]_3\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Aus dem Lacton durch Einleiten von NH_3 in die äther. Lösung (HUDSON, CHERNOFF, *Am. Soc.* **40**, 1007). — Tafeln (aus absol. Alkohol). Krystalloptisches: WHERRY, *Am. Soc.* **40**, 1007. F: 135°. $[\alpha]_D$: +54,8° (in Wasser; c = 2); sehr leicht löslich in absol. Alkohol.

b) ***Inaktive α.β.γ-Trioxy-n-valeriansäure aus β-Angelicalacton*** $C_5H_{10}O_5 = CH_3\cdot[CH(OH)]_3\cdot CO_2H$ *(S. 413)*. Das Lacton (Syst. No. 2527) liefert bei der Reduktion mit Natriumamalgam in verd. Schwefelsäure eine Methyltetrose und Methyltetrit (GILMOUR, *Soc.* **105**, 75). — Brucinsalz $C_{23}H_{26}O_4N_2 + C_5H_{10}O_5$. Nadeln. F: 180—181° (G., *Soc.* **105**, 80). Sehr leicht löslich in Wasser, schwer in absol. Alkohol. $[\alpha]_D^{20}$: —29,6°. Bildet ein nicht spaltbares partielles Racemat.

γ-Oxy-α.β-dimethoxy-n-valeriansäure $C_7H_{14}O_5 = CH_3\cdot CH(OH)\cdot CH(O\cdot CH_3)\cdot CH(O\cdot CH_3)\cdot CO_2H$. *B.* Das Lacton (Syst. No. 2527) entsteht durch Einw. von Methyljodid und Ag_2O auf Dioxyvalerolacton (GILMOUR, *Soc.* **105**, 80). — $NaC_7H_{13}O_5$. Löslich in Alkohol.

2. ***1.3.4-Trioxy-butan-carbonsäuren-(1), α.γ.δ-Trioxy-n-valeriansäuren*** $C_5H_{10}O_5 = HO\cdot CH_2\cdot CH(OH)\cdot CH_2\cdot CH(OH)\cdot CO_2H$[1].

a) ***d-Erythro-α.γ.δ-trioxy-n-valeriansäure.*** *B.* Neben anderen Produkten bei der Einw. von 8 n-Natronlauge auf l-Xylose (NEF, *A.* **376**, 42). — Das Lacton (Syst. No. 2527) liefert bei der Oxydation mit Salpetersäure inakt. α.α'-Dioxy-glutarsäure (N., *A.* **376**, 49; vgl. KILIANI, *B.* **44**, 110). — Chininsalz. Nadeln (aus Alkohol). F: 172° (N., *A.* **376**, 47). $[\alpha]_D^{20}$: —104° (in Wasser; c = 4). Schwer löslich in kaltem absol. Alkohol. — Brucinsalz. Pulver. F: 200—202° (N., *A.* **376**, 47). $[\alpha]_D^{20}$: —22,71°.

---

[1]) Die Aufstellung von Konfigurationsformeln erscheint verfrüht, solange die Konfiguration der inakt. α.α'-Dioxy-glutarsäure nicht festgestellt ist.

b) ***l-Erythro-α.γ.δ-trioxy-n-valeriansäure.*** *B.* Neben anderen Produkten bei Einw. von 8 n-Natronlauge auf l-Arabinose (NEF, *A.* 376, 25). — Bei der Oxydation des Lactons (Syst. No. 2527) mit Salpetersäure entsteht inakt. α.α'-Dioxy-glutarsäure. — Das Natriumsalz zeigt $[\alpha]_D^{20}$: ca. —20°.

c) ***d-Threo-α.γ.δ-trioxy-n-valeriansäure.*** *B.* Neben anderen Produkten bei der Einw. von 8 n-Natronlauge auf l-Arabinose (NEF, *A.* 376, 17). — Bei der Oxydation des Lactons (Syst. No. 2527) mit Salpetersäure entsteht linksdrehende α.α'-Dioxy-glutarsäure (N., *A.* 376, 22). — Natriumsalz. Amorph. $[\alpha]_D^{20}$: +23,76° (in Wasser; p = 4) (N., *A.* 376, 21). — Chininsalz. Nadeln (aus absol. Alkohol). F: 172° (N., *A.* 376, 18). $[\alpha]_D^{20}$: —103,3° (in Wasser; p = 4). — Brucinsalz. Krystalle (aus absol. Alkohol). F: 160° (N., *A.* 376, 21). $[\alpha]_D^{20}$: —18,77° (in Wasser; p = 4).

d) ***l-Threo-α.γ.δ-trioxy-n-valeriansäure.*** *B.* Neben anderen Produkten bei der Einw. von 8 n-Natronlauge auf l-Xylose (NEF, *A.* 376, 42). — Chininsalz. Nadeln (aus Alkohol). F: 160—162° (N., *A.* 376, 51). $[\alpha]_D^{20}$: —119,45° (in Wasser; p = 4). Schwer löslich in absol. Alkohol. — Brucinsalz. F: 160° (N., *A.* 376, 46). $[\alpha]_D^{20}$: ca. —34°. Löslich in 6 Tln. warmem absolutem Alkohol.

3. 2.3.4-Trioxy-pentan-carbonsäure-(1), β.γ.δ-Trioxy-n-capronsäure, Digitoxonsäure $C_6H_{12}O_5 = CH_3\cdot[CH(OH)]_3\cdot CH_2\cdot CO_2H$ *(S. 413).* Chininsalz. Nadeln oder Säulen. F: 164°; leicht löslich in 85%igem Methanol; das feste Salz löst sich sehr schwer in kaltem Wasser (KILIANI, *Ar.* 251, 579). — Brucinsalz $C_{23}H_{26}O_4N_2 + C_6H_{12}O_5 + 3H_2O$. Säulen (aus Alkohol + Äther). F: 124°; sehr leicht löslich in Wasser, etwas schwerer in absol. Alkohol (K.).

4. 8.9.11-Trioxy-heptadecan-carbonsäure-(1), ϑ.ι.λ-Trioxy-stearinsäure $C_{18}H_{36}O_5 = CH_3\cdot[CH_2]_5\cdot CH(OH)\cdot CH_2\cdot CH(OH)\cdot CH(OH)\cdot[CH_2]_7\cdot CO_2H$.

Niedrigschmelzende ϑ.ι.λ-Trioxy-stearinsäure aus Ricinolsäure *(S. 414).* *B.* Entsteht neben viel Ricinstearolsäure, wenn man zu einer alkoh. Lösung von Ricinusöl Brom hinzugibt und die erhaltene Lösung mit Kalilauge kocht (MÜHLE, *B.* 46, 2094).

b) Oxy-carbonsäuren $C_nH_{2n-2}O_5$.

1. Tartronsäure $C_3H_4O_5 = HO\cdot CH(CO_2H)_2$ *(S. 415).* Über ein Vorkommen in einem Rübenzucker-Sirup vgl. v. LIPPMANN, *B.* 46, 3862. — *B.* Tartronsäure entsteht neben anderen Produkten bei der Einw. von 10%iger Kalilauge auf Cellulosenitrat (Schießbaumwolle) (BERL, FODOR, *C.* 1910 II, 1039). — *Darst. Der Passus: 10 g fein gepulverte Weinsäure* ... BEHREND, OSTEN, *A.* 343, *154) ist zu streichen*; Tartronsäure entsteht bei dieser Reaktion nicht (BEHREND, PRÜSSE, *A.* 416, 233). Ausbeuten an Tartronsäure bei der Darstellung nach verschiedenen Methoden: B., P.; FILIPPO, *R.* 29, 115. — Brechungsindices der Krystalle: BOLLAND, *M.* 31, 407. F: 160° (Zers.) (v. L., *B.* 46, 3863), 156—158° (Zers.) (B., P., *A.* 416, 233). — Tartronsäure wird durch Silberoxyd zu CO_2 und Oxalsäure oxydiert (BEHREND, DREYER, *A.* 416, 213). — $(NH_4)_2C_3H_2O_5$. Unlöslich in Äther und Methanol (MC MASTER, *Am. Soc.* 36, 746).

Tartronsäuredimethylester $C_5H_8O_5 = HO\cdot CH(CO_2\cdot CH_3)_2$. Nadeln (aus Äther durch Petroläther). F: 44,5—45°; Kp_{19}: 122° (FILIPPO, *R.* 29, 117). Leicht löslich in Chloroform und Äther, weniger in Petroläther. — Zersetzt sich bei längerem Aufbewahren. Gibt mit Brom Mesoxalsäuredimethylester (F., *R.* 29, 121).

Tartronsäurediäthylester $C_7H_{12}O_5 = HO\cdot CH(CO_2\cdot C_2H_5)_2$ *(S. 416).* *B.* Aus tartronsaurem Natrium oder Barium oder dioxyweinsaurem Natrium mit absol. Alkohol und Chlorwasserstoff (FILIPPO, *R.* 29, 118). — Erstarrt bei tiefer Temperatur zu einer glasigen Masse, die zwischen —10° und —15° teilweise schmilzt und darauf sofort wieder erstarrt. F: —2,5°. Kp_{15}: 120,5—121°. D^{15}: 1,152. Ist unter gewöhnlichem Druck nicht unzersetzt destillierbar.

Acetoxymalonsäurediäthylester, Acetyltartronsäurediäthylester $C_9H_{14}O_6 = CH_3\cdot CO\cdot O\cdot CH(CO_2\cdot C_2H_5)_2$ *(S. 416).* Kp_{17-18}: 138° (FILIPPO, *R.* 29, 120).

Isoamyloxy-malonsäurediamid $C_8H_{16}O_3N_2 = C_5H_{11}\cdot O\cdot CH(CO\cdot NH_2)_2$. *B.* Aus 5-Oxy-1.2.3-triazol-carbonsäure-(4)-amid (Syst. No. 3939) beim Kochen mit Isoamylalkohol (DIMROTH, *A.* 373, 359). — Nadeln (aus Wasser). F: 168°. Leicht löslich in Alkohol.

Äthylxanthogen-malonsäure $C_8H_8O_5S_2 = C_2H_5 \cdot O \cdot CS \cdot S \cdot CH(CO_2H)_2$. *B.* Entsteht fast quantitativ, wenn eine alkal. Lösung von Brommalonsäure und Kaliumxanthogenat nach 24 Stdn. angesäuert wird (BILLMANN, MADSEN, *A.* **402**, 334). — Gibt beim Erwärmen mit Wasser Äthylxanthogen-essigsäure.

2. Oxycarbonsäuren $C_4H_6O_5$.

1. *1-Oxy-äthan-dicarbonsäuren-(1.2), Oxybernsteinsäuren, Äpfelsäuren* $C_4H_6O_5 = HO_2C \cdot CH_2 \cdot CH(OH) \cdot CO_2H$.

a) ***In verd. wäßr. Lösung rechtsdrehende Äpfelsäure, d-Äpfelsäure*** $C_4H_6O_5 = HO_2C \cdot CH_2 \cdot CH(OH) \cdot CO_2H$ *(S. 417)*. Zur Konfiguration [1]) vgl. HOLMBERG, *J. pr.* [2] **88**, 574; FREUDENBERG, *B.* **47**, 2029; HUDSON, *Am. Soc.* **40**, 815. — *V.* In Hibiscus sabdariffa L. (PRATT, *C.* **1913** I, 645). — *B.* Bei der Einw. von Ammoniak auf l-Jodbernsteinsäure (wohl über d-β-Malamidsäure) (HOLMBERG, *C.* **1918** I, 1148). Durch Verseifung der (aus l-Brombernsteinsäure und Methylamin entstehenden) „d-β-Methylmalamidsäure" (Syst. No. 335) mit Barytwasser (LUTZ, *Ph. Ch.* **70**, 259). Kinetik der Bildung durch Einw. von Alkalien auf l-Monohalogenbernsteinsäuren: JOHANSSON, *Ph. Ch.* **79**, 627; **81**, 578; HO., *B.* **45**, 1713; *J. pr.* [2] **87**, 465; **88**, 553; *C.* **1918** I, 1148. Aus d-Lactonäpfelsäure (Syst. No. 2619) bei der Verseifung in alkal. Lösung (HO., *C.* **1918** I, 1148; **1919** I, 224). Aus dem Lacton der d-α.γ-Dioxy-buttersäure bei der Oxydation mit Salpetersäure (D: 1,21) (NEF, *A.* **376**, 38). d-Äpfelsäure entsteht bei der Reduktion von d-Weinsäure mit Jodwasserstoffsäure nur in geringer Menge (FREUDENBERG, *B.* **47**, 2037). — $[\alpha]_D^{20}$: $+3{,}07^0$ (in Wasser; p = 4) (NEF). — Saures Ammoniumsalz. Ist triboluminescent (OSTROMYSSLENSKI, Ж. **42**, 107; *C.* **1910** I, 1204). — $Na_2C_4H_4O_5 + aq$. $[\alpha]_D^{20}$: $+8{,}29^0$ (in Wasser; p = 4) (NEF). — $CaC_4H_4O_5 + 2H_2O$ (PRATT). — Chininsalz. Krystalle. F: 160—170°; schwer löslich in kaltem Wasser (NEF).

Rechtsdrehende Methoxybernsteinsäure, Methyläther-d-äpfelsäure $C_5H_8O_5 = HO_2C \cdot CH_2 \cdot CH(O \cdot CH_3) \cdot CO_2H$ *(S. 417)*. Cinchoninsalz $C_{19}H_{22}ON_2 + C_5H_8O_5$. Krystalle. F: 171—173°; $[\alpha]_D^{17}$: $+154{,}9^0$ (c = 4) (PURDIE, MARSHALL, *Soc.* **63**, 218).

Rechtsdrehende Äthoxybernsteinsäure, Äthyläther-d-äpfelsäure $C_6H_{10}O_5 = HO_2C \cdot CH_2 \cdot CH(O \cdot C_2H_5) \cdot CO_2H$ *(S. 417)*. Neutrales Strychninsalz $2C_{21}H_{22}O_2N_2 + C_6H_{10}O_5 + 6H_2O$. Tafeln. 100 cm³ der wäßr. Lösung enthalten 2 g Salz; $[\alpha]_D$: $-22{,}3^0$ (in Wasser; c = 2) (PURDIE, WILLIAMSON, *Soc.* **67**, 961, 965). — Saures Strychninsalz. Mikroskopische Prismen. Sehr leicht löslich in Wasser (P., W.).

Rechtsdrehender Oxybernsteinsäuredimethylester, d-Äpfelsäuredimethylester $C_6H_{10}O_5 = CH_3 \cdot O_2C \cdot CH_2 \cdot CH(OH) \cdot CO_2 \cdot CH_3$. *B.* Aus d-Äpfelsäure und Diazomethan (FREUDENBERG, *B.* **47**, 2037). — $[\alpha]_D$: $+6^0$.

d-Äpfelsäure-β-monoamid, d-β-Malamidsäure $C_4H_7O_4N = H_2N \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH(OH) \cdot CO_2H$ *(S. 418)*. *B.* Bei der Behandlung der l-Jodbernsteinsäure mit ammoniakalischer Silberlösung (HOLMBERG, *C.* **1918** I, 1148). — Veränderungen bei längerem Erhitzen auf 95—100°: LUTZ, Ж. **41**, 1512; *C.* **1910** I, 907. — Cinchoninsalz. *B.* Krystallisiert beim Zusammenbringen von dl-β-Malamidsäure und Cinchonin in Wasser zuerst aus (L., *C.* **1900** II, 1011). F: 165—167°.

Optisch-aktive Thioäpfelsäuren $C_4H_6O_4S = HO_2C \cdot CH_2 \cdot CH(SH) \cdot CO_2H$ und davon abgeleitete Verbindungen s. S. 155, 156.

b) ***In verd. wäßr. Lösung linksdrehende Äpfelsäure, l-Äpfelsäure, gewöhnliche Äpfelsäure*** $C_4H_6O_5 = HO_2C \cdot CH_2 \cdot CH(OH) \cdot CO_2H$ *(S. 419)*. Zur Konfiguration vgl. HOLMBERG, *J. pr.* [2] **88**, 574; FREUDENBERG, *B.* **47**, 2029; HUDSON, *Am. Soc.* **40**, 815; vgl. a. Anm. 1.

Vorkommen und Bildung.

V. Als Calciumsalz im Saft des Zuckerahorns (Acer saccharinum) (WARREN, *Am. Soc.* **33**, 1205; v. LIPPMANN, *B.* **47**, 3095) und in den Blättern von Agave americana L. (ZELLNER, *H.* **104**, 4). In Opuntia versicolor (SPOEHR, *Bio. Z.* **57**, 99). Kirschsaft enthält 0,8—1,6% Äpfelsäure (MUTTELET, *C.* **1910** I, 376). Über das Vorkommen von Äpfelsäure in Früchten vgl. auch BIGELOW, DUNBAR, *C.* **1918** I, 934, 1397. — *B.* In sauren Lösungen der d-Lactonäpfelsäure (Syst. No. 2619) (HOLMBERG, *C.* **1918** I, 1148; **1919** I, 224). Aus l-Asparagin durch das

[1]) Zur Konfiguration der d-Äpfelsäure und Bezeichnung als d(+)-Äpfelsäure vgl. die nach dem Literatur-Schlußtermin des Ergänzungswerkes [1. I. 1920] veröffentlichten Arbeiten von FREUDENBERG, BRAUNS (*B.* **55**, 1339) und WOHL, FREUDENBERG (*B.* **56**, 309).

Yoghurtferment (Effront, *C. r.* **151**, 1008) und durch Hefe (Lampitt, *Biochem. J.* **13**, 469). Baur (*B.* **46**, 861) beobachtete die Bildung von saurem Calciummalat durch Einw. eines Pilzmycels auf eine Lösung von saurem Calciumglykolat. Über die Bildung von l-Äpfelsäure bei der Vergärung von Invertzucker durch den Pilz Rhizopus nigricans vgl. Ehrlich, *B.* **52**, 63.

Physikalische Eigenschaften.

Krystallisationsformen beim Erstarren und Krystallsystem: Gaubert, *C. r.* **153**, 684. Brechungsexponenten der Krystalle: Bolland, *M.* **31**, 407. — Löslichkeit in Trichloräthylen bei 15°: 0,01%; in Dichloräthylen bei 15°: 0,009% (Wester, *C.* **1915** I, 248). Verteilung zwischen Wasser und Äther bei 15° und 25,5°: Pinnow, *Fr.* **54**, 327. Lösungsvermögen von wäßr. Lösungen für TeO_2: Hageman, *Am. Soc.* **41**, 344; für $Mn(OH)_2$: Tamm, *Ph. Ch.* **74**, 498. — Kryoskopisches Verhalten in Wasser bei Gegenwart von MoO_3: Mazzucchelli, Ranucci, *G.* **44** II, 130; bei Gegenwart von MoO_3 und H_2O_2: Ma., Ra., *G.* **44** II, 428. — Dichte von wäßr. Lösungen: Stubbs, *Soc.* **99**, 2268; Clough, *Soc.* **107**, 103. Dichte und Refraktion eines Gemisches mit Wasser und MoO_3: Rimbach, Wintgen, *Ph. Ch.* **74**, 248. Quantitative Messung der ultravioletten Absorption in wäßr. Lösung: Bielecki, Henri, *B.* **46**, 2599. Absorptionsspektrum in Gegenwart von Uranoverbindungen und Uranylverbindungen: Mazzucchelli, Perret, *R. A. L.* [5] **22** II, 446, 450. — $[\alpha]_D^{9}$: —0,65°; $[\alpha]_D^{17,5}$: —1,13°; $[\alpha]_D^{26}$: —1,64°; $[\alpha]_D^{32}$: —1,84°; $[\alpha]_D^{41}$: —2,24°; $[\alpha]_D^{45,5}$: —2,45° (p = 16,7 in Wasser) (C., *Soc.* **107**, 103); Drehung verschieden konz. wäßr. Lösungen: Stubbs, *Soc.* **99**, 2268. $[\alpha]_{5461}^{15}$: —5,9° (c = 10 in Methanol) (C., *Soc.* **113**, 531). Beeinflussung der Rotationsdispersion wäßr. Lösungen von l-Äpfelsäure durch HCl, HNO_3, Borsäure und Essigsäure: Grossmann, Wreschner, *J. pr.* [2] **96**, 148. Beeinflussung der Drehung wäßr. Lösungen durch Alkalisalze: St., *Soc.* **99**, 2269; durch NaCl und $BaBr_2$: C., *Soc.* **107**, 103. Beeinflussung der Drehung einer Lösung in Methanol durch NaBr: C., *Soc.* **113**, 531. Drehungsvermögen wäßr. Lösungen in Gegenwart von MoO_3 und Molybdaten: Maderna, *R. A. L.* [5] **19** II, 135; Mazzucchelli, Ranucci, Sabatini, *G.* **43** II, 48; G., W., *J. pr.* [2] **96**, 161; in Gegenwart von Molybdänsäure und H_2O_2: Mazz., Borghi, *G.* **40** II, 257; Mazz., Ra., Sa., *G.* **43** II, 56. Rotationsdispersion wäßr. Lösungen in Gegenwart von Uranylsalz und Ammoniak: Mazz., Sa., *G.* **45** II, 249. Einfluß verschiedener Amine auf das Drehungsvermögen wäßr. Lösungen: Minguin, *A. ch.* [8] **25**, 152. — Leitfähigkeit wäßr. Lösungen von Äpfelsäure bei 0—35°: Smith, Jones, *Am.* **50**, 17. Konduktometrische Titration mit Ammoniak: Calcagni, Bernardini, *R. A. L.* [5] **20** II, 309; *G.* **43** I, 8; mit $Be(OH)_2$: Ca., *R. A. L.* [5] **21** II, 445; *G.* **43** I, 19. Leitfähigkeit in Wasser bei Gegenwart von Molybdänsäure: Mazz., Ra., *G.* **44** II, 131. Zerstäubungselektrizität von l-Äpfelsäure enthaltenden wäßrigen und alkoholischen Lösungen: Christiansen, *Ann. Phys.* [4] **40**, 135. Elektrolytische Dissoziationskonstante bei 25°: $4,8\times10^{-4}$; zwischen 0° und 35°: Smith, Jones, *Am.* **50**, 39. Elektrolytische Dissoziationskonstante der zweiten Stufe k_2 (berechnet aus der Löslichkeit von CO_2 in der wäßr. Lösung des Natriumsalzes): $9,03\times10^{-6}$ (Datta, Dhar, *Soc.* **107**, 827). — Einfluß von l-Äpfelsäure auf die Fällbarkeit von Ammoniumphosphormolybdat: Maderna, *R. A. L.* [5] **19** I, 830. l-Äpfelsäure verzögert die katalytische Zersetzung von H_2O_2 durch $FeCl_3$ (Colin, Sénéchal, *C. r.* **153**, 282). Hydrolysegeschwindigkeit von Methylacetat in Gegenwart von l-Äpfelsäure und MoO_3: Wintgen, *Z. anorg. Ch.* **74**, 286.

Chemisches und physiologisches Verhalten.

Wäßrige Lösungen von l-Äpfelsäure werden bei ca. 10-tägigem Erhitzen auf 165—170° inaktiv, dabei entsteht Fumarsäure (James, Jones, *Soc.* **101**, 1159). Bei der langsamer verlaufenden Racemisierung durch Erhitzen einer wäßr. Lösung des Natriumsalzes auf 170° tritt Fumarsäure nicht auf (J., J.). Überschüssiges Alkali beschleunigt bei 120° die Racemisierung bedeutend; ebenso wirkt Pyridin bei 150°, bei dessen Anwendung ebenfalls keine Bildung von Fumarsäure beobachtet wird (J., J.). Zersetzung durch ultraviolette Strahlen: Kailan, *M.* **34**, 1215. Bei der Belichtung von wäßr. l-Äpfelsäure-Lösungen in Gegenwart von Sauerstoff mit Sonnenlicht (Ciamician, Silber, *B.* **46**, 1559; *R. A. L.* [5] **22** I, 541) oder Quecksilberlicht (Spoehr, *Bio. Z.* **57**, 104) entstehen CO_2, Formaldehyd, Acetaldehyd, Ameisensäure, Essigsäure (C., S.; Sp.), Glykolsäure und Oxalsäure (Sp.). Oxydation von l-Äpfelsäure im Licht bei Gegenwart von Eisensalzen: Benrath, *Ph. Ch.* **74**, 121; *A.* **382**, 227; *J. pr.* [2] **86**, 341; **96**, 200; Neuberg, Schewket, *Bio. Z.* **44**, 500; in Gegenwart von Eisen-, Mangan- und Uransalzen und von Anthracen-Derivaten: N., Peterson, *Bio. Z.* **67**, 68. l-Äpfelsäure liefert bei der Oxydation durch H_2O_2 in siedender alkal. Lösung erhebliche Mengen Essigsäure (Effront, *C. r.* **154**, 1114). Gibt bei der Oxydation mit Silberoxyd in neutraler Lösung Malonsäure und CO_2 (Behrend, Dreyer, *A.* **416**, 219). Reduktion von $HgCl_2$ durch l-Äpfelsäure bei Gegenwart von $KMnO_4$, $K_2S_2O_8$ oder H_2O_2: Dhar, *Soc.* **111**, 697. l-Äpfelsäure gibt mit überschüssigem $SOCl_2$ bei 1-stdg. Erwärmen auf dem Wasserbad rechtsdrehende Chlorbernsteinsäure; bei längerem Erwärmen entsteht ein teilweise race-

misiertes Produkt (Mc Kenzie, Barrow, *Soc.* **99**, 1919). Beim Erhitzen des sauren Ammoniumsalzes auf 210° entsteht das Dilactam der Dioxopiperazindiessigsäure

```
H2C——CH—N——CO            · OC—N—CO·CH—CH2
 |  OC<    >CO |    bezw.     |   |       |   |
OC——N——CH——CH2             H2C—CH·CO·N——CO
```

(Syst. No. 3630) (Ravenna, Businelli, *G.* **49** II, 315; *R. A. L.* [5] **28** II, 137). Geschwindigkeit der Veresterung mit absol. und wäßr. Alkohol: Kailan, *Ph. Ch.* **89**, 651; mit alkoh. Salzsäure: K., *Ph. Ch.* **85**, 741; mit alkoh. Salzsäure bei Gegenwart von Benzol: K., *Ph. Ch.* **88**, 79. Über Bildung von Calciumcitrat in einer Calciummalat und Calciumglykolat enthaltenden wäßr. Lösung bei ultravioletter Belichtung oder bei Einw. von Kalkwasser vgl. Baur, *B.* **46**, 860.

l-Äpfelsäure wird durch Bacillus cloacae in Gegenwart von Sauerstoff unter Bildung von CO_2, Essigsäure, Bernsteinsäure und Spuren von Alkohol vergoren (Thompson, *C.* **1913** I, 1126). Über den bakteriellen Abbau zu Milchsäure im Wein s. S. 103. l-Äpfelsäure wird durch Aspergillus niger teilweise zu Oxalsäure oxydiert (Raistrick, Clark, *Biochem. J.* **13**, 334). Zersetzung durch verschiedene Pilze: Herzog, Ripke, *H.* **73**, 284. l-Äpfelsäure wird durch Trockenhefe zu Milchsäure vergoren, bei Gegenwart von Methylenblau tritt auch etwas Acetaldehyd auf (Lebedew, Ж. **48**, 740; *C.* **1923** I, 1598). Über die Vergärbarkeit durch Hefe vgl. ferner Neuberg, Tir, *Bio. Z.* **32**, 329; Lampitt, *Biochem. J.* **13**, 470. l-Äpfelsäure liefert bei Einw. von Pflanzenenzymen (aus Spinatbrei) in Gegenwart von Sauerstoff geringe Mengen Acetaldehyd (Ciamician, Ravenna, *R. A. L.* [5] **27** II, 296; *A. ch.* [9] **12**, 10). Einfluß auf die alkoh. Gärung: N., Czapski, *Bio. Z.* **67**, 54; auf die Tätigkeit des Invertins aus Aspergillus niger: Bertrand, Rosenblatt, Rosenblatt, *Bl.* [4] **11**, 183. Einfluß von Äpfelsäure auf das Wachstum von Aspergillus niger: Puriewitsch, *Bio. Z.* **38**, 9; Kiesel, *C. r.* **155**, 195; auf die Entwicklung von Phaseolus multiflorus: Bokorny, *Bio. Z.* **36**, 97. Verhalten im Organismus von Hunden, Kaninchen und Katzen (Ausscheidung im Harn): Ohta, *Bio. Z.* **44**, 481; Wise, *J. biol. Chem.* **28**, 185; im Organismus des phlorrhizinisierten Hundes: Baer, Blum, *Ar. Pth.* **65**, 18; Ringer, Frankel, Jonas, *J. biol. Chem.* **14**, 543.

Analytisches.

Zusammenstellung von Reaktionen für den Nachweis von l-Äpfelsäure (allein und in Gegenwart anderer Säuren): L. Rosenthaler, Der Nachweis organischer Verbindungen, 2. Aufl. [Stuttgart 1923], S. 345, 362. l-Äpfelsäure gibt mit Diazobenzolsulfonsäure in Gegenwart von NaOH oder KOH in der Kälte Rotfärbung; die Reaktion ist noch bei 0,01 g Äpfelsäure zu beobachten; Weinsäure und Citronensäure geben die Reaktion nicht und bewirken keine Störung (Rosenthaler, *Ch. Z.* **36**, 830). Nachweis der l-Äpfelsäure als saurer p-Nitrobenzylester (F: 87,2°) und als neutraler p-Nitro-benzylester (F: 124,5°): Lyman, Reid, *Am. Soc.* **39**, 710; als Phenacylester (F: 96°): Rather, Reid, *Am. Soc.* **41**, 79. Bestimmung auf Grund der Drehungserhöhung, die ein Zusatz von Uranylacetat bewirkt: Yoder, *C.* **1911** II, 905; Dunbar, Bacon, *C.* **1912** I, 1148; Ohta, *Bio. Z.* **44**, 484; Wise, *J. biol. Chem.* **28**, 186. Bestimmung neben d-Weinsäure durch Vergleich der bei Gegenwart von Uranylacetat und von Ammoniummolybdat erhaltenen Drehwerte: Willaman, *Am. Soc.* **40**, 693. Bestimmung neben Weinsäure und Bernsteinsäure (im Wein) durch konduktometrische Titration: Dutoit, Duboux, *Bl.* [4] **13**, 832, 852. Bestimmung neben Milchsäure und Bernsteinsäure (im Wein) auf Grund der verschiedenen Löslichkeit der Calciumsalze in Alkohol, in welchem Calciumlactat am leichtesten löslich ist: Laborde, *C. r.* **165**, 793. Abänderung der Bestimmung im Wein nach v. d. Heide, Steiner (*C.* **1909** I, 1611): v. d. Heide, Schwenk, *Fr.* **51**, 631. Bestimmung in Früchten: Albahary, *C.* **1912** I, 1502. Zur Bestimmung im Wein und in Fruchtsäften nach Mestrezat (*C. r.* **143**, 185) vgl. Huerre, *C.* **1920** II, 94.

Salze der l-Äpfelsäure, l-Malate.

Vgl. auch den Abschnitt „Physikalische Eigenschaften". — Löslichkeiten einiger Salze in Wasser: Pickering, *Soc.* **109**, 240, 246. — $NH_4C_4H_5O_5$. Über Erscheinungen bei der Krystallisation vgl. Gaubert, *C. r.* **167**, 368. Brechungsexponenten der Krystalle: Bolland, *M.* **31**, 402. — $(NH_4)_2C_4H_4O_5$. Krystallpulver, leicht löslich in Wasser (Mc Master, *Am.* **49**, 297). — Elektrische Leitfähigkeit der Ammoniumsalze in Wasser: Calcagni, Bernardini, *R. A. L.* [5] **20** II, 309; *G.* **43** I, 8. — Neutrales Natrium-l-malat. Lösungsvermögen der wäßr. Lösung für CO_2: Datta, Dhar, *Soc.* **107**, 827. Optische Drehung in wäßr. Lösung: Nef, *A.* **376**, 38 Anm. Rotationsdispersion von alkal. Lösungen: Grossmann, Wreschner, *J. pr.* [2] **96**, 155. — $CuC_4H_4O_5 + \frac{1}{2}H_2O$ (bei 100°) (?) (Pickering, *Soc.* **101**, 178; **103**, 1355). Farbstärke von wäßr. Lösungen: P., *Soc.* **101**, 1628. — $4CuC_4H_4O_5 + CuO + 6H_2O$ (?). Blaugrüne Tafeln (P., *Soc.* **101**, 178). Wird bei 140° wasserfrei. — $K_2Cu(C_4H_4O_5)_2 + CuO$. Krystallisiert wasserfrei oder mit $2H_2O$ (P., *Soc.* **101**, 185). Farbstärke der wäßr. Lösung: P., *Soc.* **101**, 1628. — $2CuC_4H_4O_5 + CuO + CuSO_4 + 8$ oder $14H_2O$ (?). Grünblaue Krystalle (P., *Soc.* **101**, 189). Wird bei 100° wasserfrei. — Elektrische Leitfähigkeit der

Berylliumsalze in Wasser: CALCAGNI, *R. A. L.* [5] **21** II, 445; *G.* **43** I, 19. — $MgC_4H_4O_5 + 5H_2O$. Optische Eigenschaften der Krystalle: MOROSCHKINA, *C.* **1913** I, 1667. — $Ca(C_4H_5O_5)_2 + 6H_2O$. Brechungsindices der Krystalle: BOLLAND, *M.* **31**, 397. — $HO\cdot ScC_4H_4O_5 + H_2O$. Pulver, schwer löslich in kaltem Wasser, leichter in heißem Wasser, leicht in Ammoniak (CROOKES, *Chem. N.* **102**, 97; *C.* **1910** II, 546). — $Y_2(C_4H_4O_5)_3$. Unlöslich in organischen Flüssigkeiten (TANATAR, WOLJANSKI, Ж. **42**, 589; *C.* **1910** II, 1361). — Bildung komplexer Verbindungen mit Molybdänsäure: RIMBACH, WINTGEN, *Ph. Ch.* **74**, 248; WI., *Ph. Ch.* **74**, 286; MADERNA, *R. A. L.* [5] **19** I, 830; II, 135; MAZZUCCHELLI, RANUCCI, *G.* **44** II, 129; MAZZ., RA., SABATINI, *G.* **43** II, 48; GROSSMANN, WRESCHNER, *J. pr.* [2] **96**, 161; mit Molybdänsäure und Hydroperoxyd: MAZZ., BORGHI, *G.* **40** II, 257; MAZZ., RA., SA., *G.* **43** II, 56; MAZZ., RA., *G.* **44** II, 428. — Absorptionsspektrum einer wäßr. und einer mit überschüssiger Äpfelsäure versetzten Lösung von Uranomalat: MAZZ., PERRET, *R. A. L.* [5] **22** II, 450. — Uranylmalat (aus Uranylchlorid oder -nitrat und Kaliummalat). Absorptionsspektrum in Wasser: MAZZ., PE., *R. A. L.* [5] **22** II, 446. Rotationsdispersion in Gegenwart von Ammoniak: MA., SA., *G.* **45** II, 249; vgl. a. YODER, *C.* **1911** II, 905. — $CoC_4H_4O_5 + 3H_2O$. Hält bei 100° $2H_2O$ zurück, wird bei 150° wasserfrei (PICKERING, *Soc.* **107**, 945, 951). Löslichkeit in Wasser bei 10°: 0,14 g Co in 100 cm³ (P.). — Basische Kobaltmalate: P. — $NiC_4H_4O_5 + 3H_2O$ (bei 135°). Krystalle (P.). Löslichkeit in Wasser bei 10°: 0,02 g Ni in 100 cm³ (P.). — Basische Nickelmalate: P. — Basische Ferrimalate: P., *Soc.* **103**, 1362; HAGEN, *C.* **1913** II, 1121. — Chininsalz. Nadeln. F: 182° (NEF, *A.* **376**, 38 Anm.), 177,5° (PHELPS, PALMER, *Am. Soc.* **39**, 140). Löslichkeit in CCl_4 1:125000, in siedendem Essigester 1:200 (PH., P.). — Strychninsalz $2C_{21}H_{22}O_2N_2 + C_4H_6O_5 + 3^1/_2H_2O$ (CRESPI, *G.* **13**, 176).

Funktionelle Derivate der l-Äpfelsäure.

Linksdrehende Methoxybernsteinsäure, Methyläther-l-äpfelsäure $C_5H_8O_5$ = $HO_2C\cdot CH_2\cdot CH(O\cdot CH_3)\cdot CO_2H$ *(S. 428)*. Strychninsalz $2C_{21}H_{22}O_2N_2 + C_5H_8O_5 + 7H_2O$. Tafeln. $[\alpha]_D^{12}$: —29,7° (c = 3,7 in Wasser) (PURDIE, WILLIAMSON, *Soc.* **67**, 960, 964).

Linksdrehende Äthoxybernsteinsäure, Äthyläther-l-äpfelsäure $C_6H_{10}O_5$ = $HO_2C\cdot CH_2\cdot CH(O\cdot C_2H_5)\cdot CO_2H$ *(S. 428)*. Neutrales Strychninsalz $2C_{21}H_{22}O_2N_2 + C_6H_{10}O_5 + 4H_2O$. $[\alpha]_D^{17}$: —34° (c = 1,25 in Wasser) (PURDIE, WILLIAMSON, *Soc.* **67**, 961, 965). — Saures Strychninsalz $C_{21}H_{22}O_2N_2 + C_6H_{10}O_5 + 2H_2O$. $[\alpha]_D^{15}$: —34,9° (c = 1,2 in Wasser) (P., W.).

Linksdrehende Acetoxybernsteinsäure, Acetyl-l-äpfelsäure $C_6H_8O_6$ = $HO_2C\cdot CH_2\cdot CH(O\cdot CO\cdot CH_3)\cdot CO_2H$ *(S. 429)*. Grobkrystallinisches Pulver (aus Essigester + Benzol). F: 134—135° (HOLMBERG, *B.* **45**, 3002). $[\alpha]_D^{18}$: —10,7° (in Wasser; c = 11). Leitfähigkeit der wäßr. Lösung: H. Elektrolytische Dissoziationskonstante der ersten Stufe bei 25°: $2,37\times10^{-3}$. — Verseifungsgeschwindigkeit: H. — Natriumsalz. $[\alpha]_D^{18}$: —1,46° (in Wasser; c = 6).

Linksdrehender Methoxybernsteinsäuremonomethylester $C_6H_{10}O_5 = HO_2C\cdot CH_2\cdot CH(O\cdot CH_3)\cdot CO_2\cdot CH_3$ oder $CH_3\cdot O_2C\cdot CH_2\cdot CH(O\cdot CH_3)\cdot CO_2H$. *B.* Aus l-Methoxybernsteinsäureanhydrid (Syst. No. 2528) beim Kochen mit Methanol (PURDIE, YOUNG, *Soc.* **97**, 1531). — Nadeln (aus Ligroin und etwas Äther). F: 46—48°. Kp_{10}: ca. 145°. Leicht löslich in organischen Flüssigkeiten. $[\alpha]_D^{20}$: —41,85° (c = 6,3 in Wasser), —60,9° (c = 7 in Aceton). — Kaliumsalz. $[\alpha]_D^{16}$: —19,05° (c = 3,9 in Wasser).

Linksdrehender Oxybernsteinsäuredimethylester, l-Äpfelsäuredimethylester $C_6H_{10}O_5 = CH_3\cdot O_2C\cdot CH_2\cdot CH(OH)\cdot CO_2\cdot CH_3$ *(S. 429)*. Erstarrt bei tiefen Temperaturen glasartig; Kp_{10}: 122° (TIMMERMANS, *C.* **1914** I, 618). D^{20}_4: 1,2226 (GROSSMANN, LANDAU, *Ph. Ch.* **75**, 141); D^{15}: 1,238; D^{50}: 1,200; D^{70}: 1,179; D^{100}: 1,149; $[\alpha]_D^{15}$: —6,80°; $[\alpha]_D^{100}$: —7,31°; $[\alpha]_{5461}^{15}$: —7,62°; $[\alpha]_{5461}^{100}$: —8,20° (CLOUGH, *Soc.* **107**, 103); Rotationsdispersion von reinem l-Äpfelsäuredimethylester bei 20°: G., L. Dichte und Drehungsvermögen von wäßr. Lösungen bei verschiedenen Konzentrationen und bei Zusatz von NaCl und von $BaCl_2$: C., *Soc.* **107**, 104. $[\alpha]_{5461}^{15}$: —9,4° (c = 10 in Methanol); Einfluß von NaBr auf die Drehung in Methanol: C., *Soc.* **113**, 531. Rotationsdispersion der Lösungen in zahlreichen organischen Flüssigkeiten: G., L., *Ph. Ch.* **75**, 143.

Linksdrehender Methoxybernsteinsäuredimethylester $C_7H_{12}O_5 = CH_3\cdot O_2C\cdot CH_2\cdot CH(O\cdot CH_3)\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Man fügt 2 Mol trocknes Silberoxyd langsam zu einem Gemisch von 1 Mol l-Äpfelsäuredimethylester und 4 Mol Methyljodid und erwärmt auf dem Wasserbade (PURDIE, NEAVE, *Soc.* **97**, 1517). Aus l-Methoxysuccinylchlorid und Methanol (P., YOUNG, *Soc.* **97**, 1530). — Öl. Kp_{15}: 113—114°; D^{20}_4: 1,1415; D^{40}_4: 1,1199; D^{60}_4: 1,0983; $[M]_D^{20}$: —96,8°; $[M]_D^{40}$: —95,6°; $[M]_D^{60}$: —93,9° (P., N.). Kp_{42}: 135°; $[\alpha]_D^{15}$: —54,2° (P., ARUP, *Soc.* **97**, 1540). Dichte und Drehungsvermögen von Gemischen mit Benzol und Alkohol: P., N. — Gibt mit Natriummethylat in Methanol bei 60° eine schwach gelbe Verbindung $C_{11}H_{12}O_7$ (P., YOUNG,

Soc. **97**, 1534). Liefert bei Einw. von Methylmagnesiumjodid und mehrmaliger Destillation des Reaktionsproduktes unter gewöhnlichem Druck 3-Methoxy-2.2.5.5-tetramethyl-tetrahydrofuran, bei Einw. von Phenylmagnesiumbromid 2.2.5.5-Tetraphenyl-2.5-dihydro-furan und β.γ.γ-Triphenyl-butyrolacton $\underset{O\text{———————}CO}{(C_6H_5)_2C\cdot CH(C_6H_5)\cdot CH_2}$ (P., ARUP, *Soc.* **97**, 1540).

Linksdrehender Oxybernsteinsäurediäthylester, l-Äpfelsäurediäthylester $C_8H_{14}O_5 = C_2H_5\cdot O_2C\cdot CH_2\cdot CH(OH)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ *(S. 430)*. Erstarrt bei tiefen Temperaturen glasartig; Kp_{10}: 128° (TIMMERMANS, *C.* **1914** I, 618); Kp_{80}: 177° (CURTIUS, *J. pr.* [2] **95**, 210). D^{30}: 1,1198; D^{40}: 1,1099; D^{60}: 1,0891; Oberflächenspannung zwischen 30° und 60°: MORGAN, KRAMER, *Am. Soc.* **35**, 1839. Drehungsvermögen einer Lösung in Chloral: PATTERSON, MC MILLAN, *Soc.* **101**, 792. — Gibt mit $SOCl_2$ d-Chlorbernsteinsäurediäthylester (MC KENZIE, BARROW, *Soc.* **99**, 1919; DARZENS, *C. r.* **152**, 1602). Geschwindigkeit der Verseifung durch alkoh. Salzsäure: KAILAN, *Ph. Ch.* **85**, 755. Liefert mit Chloral 2-Trichlormethyl-1.3-dioxolon-(5)-essigsäure-(4)-äthylester $CCl_3\cdot CH\langle{}^{O\cdot CH\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5}_{O\cdot CO}$ (Syst. No. 2895) (P., MC M., *Soc.* **101**, 801).

Linksdrehender Methoxybernsteinsäurediäthylester $C_9H_{16}O_5 = C_2H_5\cdot O_2C\cdot CH_2\cdot CH(O\cdot CH_3)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ *(S. 431)*. *B.* Aus l-Äpfelsäurediäthylester mit Methyljodid und trocknem Silberoxyd (PURDIE, NEAVE, *Soc.* **97**, 1518). — Kp_{17}: 126°. D_4^{20}: 1,0676; D_4^{40}: 1,0476; D_4^{60}: 1,0273. $[M]_D^{20}$: —102,9°; $[M]_D^{40}$: —101,5°; $[M]_D^{60}$: —100,1°. Dichte und Drehungsvermögen von Lösungen in Alkohol und Benzol: P., N.

Linksdrehender Acetoxybernsteinsäurediäthylester, Acetyl-l-äpfelsäurediäthylester $C_{10}H_{16}O_6 = C_2H_5\cdot O_2C\cdot CH_2\cdot CH(O\cdot CO\cdot CH_3)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ *(S. 431)*. Drehungsvermögen eines Gemisches mit Chloral: PATTERSON, MC MILLAN, *Soc.* **101**, 793.

Butyryl-l-äpfelsäurediäthylester $C_{12}H_{20}O_6 = C_2H_5\cdot O_2C\cdot CH_2\cdot CH(O\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_3)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ *(S. 431)*. Oberflächenspannung bei 0—60°: MORGAN, KRAMER, *Am. Soc.* **35**, 1837.

Önanthoyl-l-äpfelsäurediäthylester $C_{15}H_{26}O_6 = C_2H_5\cdot O_2C\cdot CH_2\cdot CH(O\cdot CO\cdot [CH_2]_5\cdot CH_3)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ *(S. 432)*. Oberflächenspannung bei 0—60°: MORGAN, KRAMER.

Caprylyl-l-äpfelsäurediäthylester $C_{16}H_{28}O_6 = C_2H_5\cdot O_2C\cdot CH_2\cdot CH(O\cdot CO\cdot [CH_2]_6\cdot CH_3)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ *(S. 432)*. Oberflächenspannung bei 0—60°: MORGAN, KRAMER.

Pelargonyl-l-äpfelsäurediäthylester $C_{17}H_{30}O_6 = C_2H_5\cdot O_2C\cdot CH_2\cdot CH(O\cdot CO\cdot [CH_2]_7\cdot CH_3)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ *(S. 432)*. Oberflächenspannung bei 0—60°: MORGAN, KRAMER.

Caprinyl-l-äpfelsäurediäthylester $C_{18}H_{32}O_6 = C_2H_5\cdot O_2C\cdot CH_2\cdot CH(O\cdot CO\cdot [CH_2]_8\cdot CH_3)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ *(S. 432)*. Oberflächenspannung bei 0—60°: MORGAN, KRAMER.

Linksdrehender Oxybernsteinsäuredipropylester, l-Äpfelsäuredipropylester $C_{10}H_{18}O_5 = CH_3\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot O_2C\cdot CH_2\cdot CH(OH)\cdot CO_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_3$ *(S. 432)*. E: 10,45°; Kp_{10}: 151° (TIMMERMANS, *C.* **1914** I, 618).

Linksdrehender Methoxybernsteinsäuredipropylester $C_{11}H_{20}O_5 = CH_3\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot O_2C\cdot CH_2\cdot CH(O\cdot CH_3)\cdot CO_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_3$ *(S. 433)*. Kp_{12}: 145—146°; D_4^{20}: 1,0312; D_4^{40}: 1,0101; D_4^{60}: 0,9908; $[M]_D^{20}$: —109,0°; $[M]_D^{40}$: —107,3°; $[M]_D^{60}$: —105,6°; Dichte und Drehungsvermögen von Lösungen in Alkohol und Benzol: PURDIE, NEAVE, *Soc.* **97**, 1518.

Linksdrehender Oxybernsteinsäurediisobutylester, l-Äpfelsäurediisobutylester $C_{12}H_{22}O_5 = (CH_3)_2CH\cdot CH_2\cdot O_2C\cdot CH_2\cdot CH(OH)\cdot CO_2\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)_2$ *(S. 434)*. $[\alpha]_D^{20}$: —10,26°; Dichte und Drehungsvermögen von Gemischen mit Methylrhodanid, Äthylrhodanid, Isobutylrhodanid, Äthyl- und Isobutylisothiocyanat, Acetessigester, Nitrobenzol und symm. Tetrabromäthan: PATTERSON, POLLOCK, *Soc.* **105**, 2324.

Linksdrehender Oxybernsteinsäurediisoamylester, l-Äpfelsäure-diisoamylester $C_{14}H_{26}O_5 = C_5H_{11}\cdot O_2C\cdot CH_2\cdot CH(OH)\cdot CO_2\cdot C_5H_{11}$. D^{30}: 1,0047; D^{40}: 0,9961; D^{60}: 0,9789; Oberflächenspannung bei 30—60°: MORGAN, KRAMER, *Am. Soc.* **35**, 1836.

Linksdrehendes Methoxybernsteinsäuredichlorid, l-Methoxysuccinylchlorid $C_5H_6O_3Cl_2 = ClOC\cdot CH_2\cdot CH(O\cdot CH_3)\cdot COCl$. *B.* Aus l-Methoxybernsteinsäure mit PCl_5 in Benzol oder Acetylchlorid (PURDIE, YOUNG, *Soc.* **97**, 1530). — Kp_{56}: 114—117°. $[\alpha]_D^{20}$: —54,18° (c = 6,4 in Benzol). — Wird durch Luftfeuchtigkeit rasch zersetzt.

l-Äpfelsäure-β-monoamid, l-β-Malamidsäure $C_4H_7O_4N = H_2N\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH(OH)\cdot CO_2H$ *(S. 435)*. *B.* Aus l-Äpfelsäurediamid und Barytwasser bei 55—60° (FREUDENBERG, *B.* **47**, 2031). — Veränderungen bei längerem Erhitzen auf 100°: LUTZ, Ж. **41**, 1512; *C.* **1910** I, 907. Durch Einw. von Brom und Barytwasser entsteht l-Isoserin (F.).

Linksdrehendes Methoxybernsteinsäuremonoamid, l-Methoxysuccinamidsäure $C_5H_9O_4N = HO_2C\cdot CH_2\cdot CH(O\cdot CH_3)\cdot CO\cdot NH_2$ oder $H_2N\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH(O\cdot CH_3)\cdot CO_2H$. *B.* Aus

l-Methoxybernsteinsäureanhydrid und gasförmigem NH_3 bei 100° (PURDIE, YOUNG, *Soc.* **97**, 1532). — Krystalle (aus Alkohol + Äther). F: 144°. Leicht löslich in Alkohol, Aceton, schwer in Äther, unlöslich in Chloroform, Benzol, CCl_4 und Essigester. $[\alpha]_D^{20}$: —29,4° (c = 4,8 in Wasser), —46,75° (c = 3,25 in Methanol). — Gibt bei der Destillation eine bei 59—61° schmelzende, sauer reagierende Substanz, die beim Erhitzen mit Kalilauge NH_3 liefert.

l-Äpfelsäurediamid, l-Malamid $C_4H_8O_3N_2$ = $H_2N\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH(OH)\cdot CO\cdot NH_2$ *(S. 435)*. *B.* Aus l-Äpfelsäuredimethylester und NH_3 in Methanol; Ausbeute ca. 95% der Theorie (FREUDENBERG, *B.* **47**, 2031).

Linksdrehendes Methoxybernsteinsäurediamid, l-Methoxysuccinamid $C_5H_{10}O_3N_2$ = $H_2N\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH(O\cdot CH_3)\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Aus l-Methoxybernsteinsäuredimethylester und methylalkoholischem Ammoniak (PURDIE, NEAVE, *Soc.* **97**, 1519). — Prismen (aus Methanol). F: 178—179°. $[M]_D^{20}$: —59,4° (c = 7,5 in Wasser), —60,8° (c = 4 in Essigsäure), —83,0° (c = 1 in Methanol). — 117,2° (c = 0,27 in Pyridin).

l-Äpfelsäuredihydrazid $C_4H_{10}O_3N_4$ = $H_2N\cdot NH\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH(OH)\cdot CO\cdot NH\cdot NH_2$. *B.* Aus l-Äpfelsäurediäthylester und Hydrazinhydrat in Alkohol (CURTIUS, *J. pr.* [2] **95**, 210). — Amorphes Pulver (aus verd. Alkohol). F: 177,5°. Ziemlich leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol, sehr wenig in Äther. — $C_4H_{10}O_3N_4 + 2HCl$. Nadeln. F: 189° (Zers.). Sehr leicht löslich in Wasser.

N.N'-Diisopropyliden-l-äpfelsäuredihydrazid $C_{10}H_{18}O_3N_4$ = $(CH_3)_2C:N\cdot NH\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH(OH)\cdot CO\cdot NH\cdot N:C(CH_3)_2$. Krystallpulver (aus Aceton). F: 168° (CURTIUS, *J. pr.* [2] **95**, 211). — Wird leicht wieder zu Aceton und l-Äpfelsäuredihydrazid hydrolysiert.

l-Äpfelsäurediazid $C_4H_4O_3N_6$ = $N_3\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH(OH)\cdot CO\cdot N_3$. *B.* Aus l-Äpfelsäuredihydrazid mit Natriumnitrit und Salzsäure (CURTIUS, *J. pr.* [2] **95**, 211). — Gelbliches Öl. — Wird durch Wasser zersetzt. Liefert beim Erwärmen mit Alkohol und Behandeln des entstehenden Urethans mit verd. Salzsäure Aminoacetaldehyd.

Optisch aktive Thioäpfelsäuren $C_4H_6O_4S$ = $HO_2C\cdot CH_2\cdot CH(SH)\cdot CO_2H$ und davon abgeleitete Verbindungen s. S. 155, 156.

c) ***dl-Äpfelsäure, racem. Äpfelsäure*** $C_4H_6O_5$ = $HO_2C\cdot CH_2\cdot CH(OH)\cdot CO_2H$ *(S. 435)*. *B.* dl-Äpfelsäure entsteht in Form des Lactons (Syst. No. 2619) aus inaktiver Jodbernsteinsäure durch Einw. von Silberoxyd (HOLMBERG, *C.* **1918** I, 1147; **1919** I, 223). Aus dem Lacton der α.γ-Dioxy-buttersäure und aus dem Lacton der β.γ-Dioxy-buttersäure durch Oxydation mit Salpetersäure (D: 1,21) (NEF, *A.* **376**, 34, 36). Aus Fumarsäure durch Einw. von Muskelbrei (EINBECK, *Bio. Z.* **95**, 296). Aus Bernsteinsäure durch Einw. von Muskelbrei in Gegenwart von Sauerstoff; hierbei entsteht intermediär Fumarsäure (vgl. Ergw. Bd. II, S. 262) (EI., *Bio. Z.* **95**, 296; vgl. BATTELLI, STERN, *Bio. Z.* **30**, 172; EI., *H.* **90**, 304). — Über das Gleichgewicht zwischen Äpfelsäure, Fumarsäure und Wasser bei 160—170° vgl. JAMES, JONES, *Soc.* **101**, 1160. — $NH_4C_4H_5O_5 + H_2O$. Ist nicht triboluminescent (OSTROMYSSLENSKI, Ж. **42**, 107; *C.* **1910** I, 1204). — Cinchoninsalz. F: 135—140°; $[\alpha]^D$: + 141° bis 145° (in Wasser; c = 2—3) (PICTET, *B.* **14**, 2649; vgl. BREMER, *B.* **13**, 352).

dl-Äpfelsäure-β-monoamid, dl-β-Malamidsäure $C_4H_7O_4N$ = $HO_2C\cdot CH(OH)\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH_2$ *(S. 438)*. *B.* Bei der Behandlung der inaktiven Jodbernsteinsäure mit ammoniakalischer Silberlösung, neben Fumarsäure (HOLMBERG, *C.* **1918** I, 1147).

Inaktive α'-Chlor-α-oxy-bernsteinsäure, β-Chlor-dl-äpfelsäure $C_4H_5O_5Cl$ = $HO_2C\cdot CHCl\cdot CH(OH)\cdot CO_2H$ *(S. 438)*. F: 146°; über die Existenz einer bei 138—140° schmelzenden Form vgl. SMITH, *Ph. Ch.* **81**, 359. — Kinetik der HCl-Abspaltung unter der Einw. von Alkalien: SM.

dl-Mercaptobernsteinsäure, dl-Thioäpfelsäure $C_4H_6O_4S$ = $HO_2C\cdot CH_2\cdot CH(SH)\cdot CO_2H$ *(S. 439)*. *B.* Man löst 10 g KOH in 50 cm^3 Wasser, sättigt mit H_2S und fügt nach Abkühlung 10 g dl-Brombernsteinsäure zu; nach 5 Tagen versetzt man mit Schwefelsäure und äthert aus (HOLMBERG, *Ark. Kem. Min.* **6**, No. 1, S. 4; *C.* **1916** I, 968). Aus dl-[Äthylxanthogen]-bernsteinsäure und wäßr. Ammoniak (Ho.). — Leicht löslich in Wasser, Alkohol und Aceton, ziemlich leicht in Äther, sehr wenig in Benzol. — Wird durch Luftsauerstoff bei Gegenwart von $FeCl_3$ in die beiden diastereoisomeren Disulfidbernsteinsäuren (S. 155) übergeführt. — $CaC_4H_4O_4S + 2H_2O$. Krystalle. Wird bei 110° wasserfrei.

dl-[Äthylxanthogen]-bernsteinsäure $C_7H_{10}O_5S_2$ = $HO_2C\cdot CH_2\cdot CH(S\cdot CS\cdot O\cdot C_2H_5)\cdot CO_2H$ *(S. 439)*. *B.* Beim Erhitzen von wäßr. Lösungen der optisch-aktiven Formen (S. 155, 156) (HOLMBERG, *B.* **47**, 173). — F: 148—149° (aus Essigester + Benzol). In Essigester + Benzol und in Wasser schwerer löslich als die opt.-aktiven Formen; bei 25° enthalten 10 cm^3 wäßr. Lösung 0,08 g Säure. — Wird durch d- und l-Phenäthylamin in die opt.-akt. Formen gespalten (H., *B.* **47**, 168).

Diäthyldisulfid-α.β.α'.β'-tetracarbonsäure, „Disulfidbernsteinsäure" $C_8H_{10}O_8S_2$ = $HO_2C \cdot CH_2 \cdot CH(CO_2H) \cdot S \cdot S \cdot CH(CO_2H) \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ *(S. 439)*.

a) Racem-Form. *B.* Aus gleichen Mengen l- und d-Disulfidbernsteinsäure in Aceton (HOLMBERG, *Ark. Kem. Min.* **6**, No. 1, S. 19; *C.* **1916** I, 968). Neben der Meso-Form aus dl-Thioäpfelsäure und Luftsauerstoff bei Gegenwart von $FeCl_3$ (H.). — Pulver. F: 172—173°.

b) Meso-Form. *B.* Neben der racemischen Form aus dl-Thioäpfelsäure und Luftsauerstoff bei Gegenwart von $FeCl_3$ (HOLMBERG). — Konnte nicht rein dargestellt werden.

dl-β-Mercapto-succinamidsäure, dl-Thioäpfelsäure-β-monoamid $C_4H_7O_3NS = H_2N \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH(SH) \cdot CO_2H$. *B.* Aus der inaktiven β-[Äthylxanthogen]-succinamidsäure mit konz. Ammoniak (HOLMBERG, LENANDER, *C.* **1918** I, 1146). Aus gleichen Mengen rechtsdrehender und linksdrehender β-Mercapto-succinamidsäure (S. 155, 156) in alkoh. Lösung (H., L.). — Tafeln. F: 103—104° (Zers.). Leicht löslich in Wasser und Alkohol, schwer in Äther.

dl-β-[Äthylxanthogen]-succinamidsäure $C_7H_{11}O_4NS_2 = H_2N \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH(S \cdot CS \cdot O \cdot C_2H_5) \cdot CO_2H$. *B.* Aus inaktiver Jodsuccinamidsäure und Kaliumäthylxanthogenat (HOLMBERG, LENANDER, *C.* **1918** I, 1145). — Blättchen (aus Aceton + Benzol). F: 125—126° (Zers.). 1 l Wasser löst bei 25° 5,20 g.

d) ***Derivate von optisch-aktiven Äpfelsäuren, deren sterische Zugehörigkeit ungewiß ist.***

α) ***Rechtsdrehende Thioäpfelsäure*** $C_4H_6O_4S = HO_2C \cdot CH_2 \cdot CH(SH) \cdot CO_2H$. *B.* Bei der Einw. von KSH auf das Kaliumsalz der l-Brombernsteinsäure in Wasser; daneben entstehen je nach Versuchsbedingungen wechselnde Mengen linksdrehende Thioäpfelsäure (HOLMBERG, *Ark. Kem. Min.* **6**, No. 1, S. 11; *C.* **1916** I, 968; **1917** I, 1081). Durch Einw. von konz. Ammoniak auf rechtsdrehende Äthylxanthogenbernsteinsäure (H.). — F: 152—153°. $[\alpha]_D^{17}$ (für c = 5): +76,5° (in Essigester); +76,1° (in Aceton), +64,4° (in absol. Alkohol). — Geht bei der Oxydation mit Luftsauerstoff in Gegenwart von $FeCl_3$ in rechtsdrehende Disulfidbernsteinsäure über.

Rechtsdrehende Äthylxanthogen-bernsteinsäure $C_7H_{10}O_5S_2 = HO_2C \cdot CH_2 \cdot CH(S \cdot CS \cdot O \cdot C_2H_5) \cdot CO_2H$. *B.* Bei der Einw. von Natrium- oder Kaliumxanthogenat auf l-Brombernsteinsäure; daneben entstehen je nach den Versuchsbedingungen wechselnde Mengen linksdrehende Äthylxanthogen-bernsteinsäure (HOLMBERG, *J. pr.* [2] **88**, 590; vgl. *C.* **1917** I, 1081). Aus dl-Äthylxanthogen-bernsteinsäure mit Hilfe von akt. Phenäthylamin (H., *B.* **47**, 168). — *Darst.* In einer mit $Sr(OH)_2$ neutralisierten Lösung von 30 g l-Brombernsteinsäure in 150 cm³ Wasser löst man 37 g Strontiumbromid, gibt 50 g Kaliumäthylxanthogenat hinzu und zersetzt das abgeschiedene Strontiumsalz durch Schütteln mit verd. Salzsäure und Äther; die erhaltene Säure befreit man von beigemengter linksdrehender Säure durch Überführung in das saure l-Phenäthylaminsalz (HOLMBERG, *B.* **47**, 171). — Krystalle (aus Essigester + Benzol). F: 130—131°. 10 cm³ wäßr. Lösung von 25° enthalten 0,241 g Säure. $[\alpha]_D^{17}$: +101,4° (in Essigester; c = 5), +82,8° (in absol. Alkohol; c = 5), +67,1° (in Wasser; c = 2). — Wird beim Erhitzen auf 105° für sich oder beim Erwärmen der wäßr. Lösung auf dem Wasserbad leicht racemisiert. — Saures l-Phenäthylaminsalz $C_8H_{11}N + C_7H_{10}O_5S_2$. Krystalle. F: 117—118° (H., *B.* **47**, 169).

Rechtsdrehende Disulfidbernsteinsäure $C_8H_{10}O_8S_2 = HO_2C \cdot CH_2 \cdot CH(CO_2H) \cdot S \cdot S \cdot CH(CO_2H) \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. *B.* Aus rechtsdrehender Thioäpfelsäure durch Oxydation mit Luftsauerstoff in Gegenwart von $FeCl_3$ (HOLMBERG, *C.* **1916** I, 968). — F: 167—168°. $[\alpha]_D^{17}$: +272,8° (in absol. Alkohol; c = 5), +270,2° (in Aceton; c = 5). — $Ba_2C_8H_6O_8S_2 + 4H_2O$. Leichter löslich in kaltem als in heißem Wasser.

Rechtsdrehende β-Mercapto-succinamidsäure $C_4H_7O_3NS = H_2N \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH(SH) \cdot CO_2H$. *B.* Aus der rechtsdrehenden β-[Äthylxanthogen]-succinamidsäure und konz. Ammoniak (HOLMBERG, LENANDER, *C.* **1918** I, 1146). — Prismen (aus absol. Alkohol). F: 125° bis 126° (Zers.). Ziemlich leicht löslich in Wasser und Alkohol. $[\alpha]_D^{18}$: +82,5° (in Aceton; c = 3), +58,7° (in Wasser; c = 3). — $NH_4C_4H_6O_3NS$. Prismen (aus Wasser). $[\alpha]_D^{19}$: +33,6° (in Wasser; c = 3). — Natriumsalz. $[\alpha]_D^{18}$: +36,8° (in Wasser; c = 3).

Rechtsdrehende β-[Äthylxanthogen]-succinamidsäure $C_7H_{11}O_4NS_2 = H_2N \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH(S \cdot CS \cdot O \cdot C_2H_5) \cdot CO_2H$. *B.* Aus linksdrehender β-Brom-succinamidsäure in neutraler Lösung durch Einw. von Kaliumxanthogenat (HOLMBERG, *J. pr.* [2] **88**, 600; H., LENANDER, *Ark. Kem. Min.* **6**, No. 17, S. 9; *C.* **1918** I, 1146). — Tafeln (aus Essigester), Prismen (aus Wasser). F: 137—138° (Zers.) (H.), 134—135° (Zers.) (H., L.). 1 l Wasser löst bei 25° 4,50 g (H., L.). $[\alpha]_D^{18}$: +53,1° (in Aceton; c = 4); $[\alpha]_D^{17}$: +66,0° (in Essigester; c = 3) (H., L.). — Wird beim Erhitzen in Essigesterlösung unter schwacher Zersetzung allmählich racemisiert (H., L.). Gibt mit konz. Ammoniak rechtsdrehende β-Mercapto-succinamidsäure (H., L.), mit verd. Schwefelsäure schwach rechtsdrehende Äthylxanthogenbernsteinsäure (H.). — d-Phenäthylaminsalz $C_8H_{11}N + C_7H_{11}O_4NS_2$. F: 160—161° (H., L., *Ark. Kem. Min.* **6**,

No. 17, S. 11). — l-Phenäthylaminsalz $C_8H_{11}N + C_7H_{11}O_4NS_2$. Krystalle. F: 172—173° (Zers.) (H., L., *Ark. Kem. Min.* **6**, No. 17, S. 11).

β) ***Linksdrehende Thioäpfelsäure*** $C_4H_6O_4S = HO_2C\cdot CH_2\cdot CH(SH)\cdot CO_2H$. *B.* Bei der Einw. von KSH auf das Kaliumsalz der l-Brombernsteinsäure in Wasser; daneben entstehen je nach den Versuchsbedingungen wechselnde Mengen rechtsdrehende Thioäpfelsäure (HOLMBERG, *Ark. Kem. Min.* **6**, No. 1, S. 11; *C.* **1916** I, 968; **1917** I, 1081). Aus linksdrehender Äthylxanthogenbernsteinsäure und konz. Ammoniak (H.). Aus d-Lactonäpfelsäure (Syst. No. 2619) und KSH (H.). — F: 152—153°. $[\alpha]_D^{17}$ (c = ca. 5): —76,5° (in Essigester), —75,8° (in Aceton), —64,8° (in absol. Alkohol), —46,7° (in Wasser), —41,3° (1,006 g zur Hälfte mit KOH neutralisiert und in Wasser zu 20 cm³ gelöst), —43,5° (1,0325 g mit KOH neutralisiert und in Wasser zu 20 cm³ gelöst). — Wird beim Erhitzen mit 1 n-Schwefelsäure oder mit $^1/_4$ n-Kalilauge oder KSH oder in vollständig neutraler Lösung auf dem Wasserbad in 6 Stdn. nicht merklich racemisiert; eine $^1/_4$-molare Lösung der Säure racemisiert sich unter diesen Bedingungen zu ca. 7%, in teilweise mit KOH neutralisierten Lösungen erfolgt stärkere Racemisierung. Gibt bei der Oxydation mit Luftsauerstoff in Gegenwart von $FeCl_3$ linksdrehende Disulfidbernsteinsäure. — $CaC_4H_4O_4S + 2H_2O$.

Linksdrehende Äthylxanthogen-bernsteinsäure $C_7H_{10}O_5S_2 = HO_2C\cdot CH_2\cdot CH(S\cdot CS\cdot O\cdot C_2H_5)\cdot CO_2H$. *B.* Bei der Einw. von Natrium- oder Kaliumxanthogenat auf l-Brombernsteinsäure; daneben entstehen je nach den Versuchsbedingungen wechselnde Mengen rechtsdrehende Äthylxanthogenbernsteinsäure (HOLMBERG, *J. pr.* [2] **88**, 590; vgl. *C.* **1917** I, 1081). Aus dl-Äthylxanthogenbernsteinsäure über das d-Phenäthylaminsalz (H., *B.* **47**, 168). — *Darst.* Zu einer mit verd. Kalilauge neutralisierten Lösung von 30 g l-Brombernsteinsäure in $1^1/_2$ l Wasser setzt man 24 g Kaliumäthylxanthogenat und am folgenden Tag 50 g Strontiumbromid und zersetzt das abgeschiedene Strontiumsalz durch Schütteln mit verd. Salzsäure und Äther; die erhaltene Säure befreit man von beigemengter rechtsdrehender Säure durch Überführung in das saure d-Phenäthylaminsalz (H., *B.* **47**, 168). — Gelbliche Krystalle (aus Essigester + Benzol). F: 130—131°. Bei 25° enthalten 10 cm³ wäßr. Lösung 0,24 g Säure. $[\alpha]_D^{17}$: —101,5° (in Essigester; c = 5), —72,0° (in 0,1075 n-Salzsäure; c = 2), —66,9° (in Wasser; c = 2), —36,7° (1,012 g zur Hälfte mit KOH neutralisiert, mit Wasser auf 25 cm³ verdünnt), —31,4° (1,002 g zur Hälfte mit KOH neutralisiert, mit Wasser zu 50 cm³ verdünnt), —3° (1,005 g mit KOH neutralisiert, mit Wasser zu 50 cm³ verdünnt). — Geschwindigkeit der Racemisierung beim Erwärmen von wäßrigen und ganz oder teilweise neutralisierten wäßrigen Lösungen: H., *B.* **47**, 173. — Saures d-Phenäthylaminsalz $C_8H_{11}N + C_7H_{10}O_5S_2$. Krystalle. F: 117—118°; zersetzt sich bei ca. 120° (H., *B.* **47**, 169).

Linksdrehende Disulfidbernsteinsäure $C_8H_{10}O_8S_2 = HO_2C\cdot CH_2\cdot CH(CO_2H)\cdot S\cdot S\cdot CH(CO_2H)\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Aus linksdrehender Thioäpfelsäure und Luftsauerstoff bei Gegenwart von $FeCl_3$ (HOLMBERG, *C.* **1916** I, 968). — F: 167—168°. Leicht löslich in Wasser, Alkohol, Äther und Aceton, ziemlich leicht in Essigester, sehr wenig in Benzol. $[\alpha]_D^{17}$ (c = 5): —290,5° (in Wasser), —272,9° (in absol. Alkohol), —269,3° (in Aceton).

Linksdrehende β-Mercapto-succinamidsäure $C_4H_7O_3NS = H_2N\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH(SH)\cdot CO_2H$. *B.* Aus linksdrehender β-[Äthylxanthogen]-succinamidsäure und konz. Ammoniak (HOLMBERG, LENANDER, *C.* **1918** I, 1146). — Prismen (aus absol. Alkohol). F: 125—126° (Zers.). $[\alpha]_D^{18}$: —82,9° (in Aceton; c = 3).

Linksdrehende β-[Äthylxanthogen]-succinamidsäure $C_7H_{11}O_4NS_2 = H_2N\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH(S\cdot CS\cdot O\cdot C_2H_5)\cdot CO_2H$. *B.* Aus inaktiver Äthylxanthogensuccinamidsäure durch Spaltung mit d-Phenäthylamin (HOLMBERG, LENANDER, *Ark. Kem. Min.* **6**, No. 17, S. 15; *C.* **1918** I, 1146). — Blättchen (aus Aceton durch Benzol). F: 134—135° (Zers.). 1 l Wasser löst bei 25° 4,51 g. $[\alpha]_D^{19}$: —53,4° (in Aceton; c = 4). — Gibt mit konz. Ammoniak linksdrehende β-Mercapto-succinamidsäure. — d-Phenäthylaminsalz. F: 168—169° (H., L., *Ark. Kem. Min.* **6**, No. 17, S. 15).

2. ***1-Oxy-äthan-dicarbonsäure-(1.1), α-Oxy-isobernsteinsäure, Methyltartronsäure, α-Isoäpfelsäure*** $C_4H_6O_5 = CH_3\cdot C(OH)(CO_2H)_2$ (*S. 440*). *B.* Neben anderen Produkten bei der Oxydation von Buttersäure mit alkal. $KMnO_4$-Lösung (PRZEWALSKI, Ж. **45**, 898; *J. pr.* [2] **88**, 500).

α-Oxy-isobernsteinsäurediamid $C_4H_8O_3N_2 = CH_3\cdot C(OH)(CO\cdot NH_2)_2$. *B.* Aus α-Acetoxy-isobernsteinsäurediamid mit verd. Kalilauge (BARDROFF, *M.* **33**, 866). — Säulen. F: 203,5°; zersetzt sich bei 230—240°. Schwer löslich in Wasser, Alkohol, Äther.

α-Acetoxy-isobernsteinsäurediamid $C_6H_{10}O_4N_2 = CH_3\cdot C(O\cdot CO\cdot CH_3)(CO\cdot NH_2)_2$. *B* Aus α-Acetoxy-isobernsteinsäuredinitril mit Schwefelsäure (D: 1,57) bei —20° (BARDROFF, *M.* **33**, 861). — Säulen (aus Alkohol). F: 192°. Fast unlöslich in Äther, sehr wenig löslich in siedendem Benzol, leichter in heißem Alkohol oder Wasser.

α-Acetoxy-isobernsteinsäuredinitril, „dimolekulares Acetylcyanid" $C_6H_6O_2N_2$ = $CH_3 \cdot C(O \cdot CO \cdot CH_3)(CN)_2$ *(S. 441)*. Gibt mit Schwefelsäure (D: 1,57) bei —20° α-Acetoxy-isobernsteinsäurediamid (BARDROFF, *M.* 33, 861).

3. Oxycarbonsäuren $C_5H_8O_5$.

1. ***1-Oxy-propan-dicarbonsäure-(1.3), α-Oxy-glutarsäure*** $C_5H_8O_5$ = $HO_2C \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$.

a) d-α-Oxy-glutarsäure *(S. 442)*. *B.* Aus l-α-Chlor-glutarsäure durch Einw. von Wasser (E. FISCHER, MORESCHI, *B.* 45, 2451; vgl. JOCHEM, *H.* 31, 126; KARRER, KAASE, *Helv.* 2, 446) oder von 2 n-Natronlauge oder von Ag_2O und Wasser (F., M.). — Rotationsdispersion einer wäßr. Lösung zwischen 656 und 486 mμ: K., K., *Helv.* 2, 449. — Beim Verdampfen der wäßr. Lösung auf dem Wasserbade und längeren Erhitzen entsteht d-Butyrolacton-γ-carbonsäure (Syst. No. 2619) (K., K.). Das entwässerte Zinksalz gibt mit PCl_5 l-α-Chlor-glutarsäure (K., K., *Helv.* 2, 447). — $Na_2C_5H_6O_5$. $[\alpha]_D^{22}$: +8,58° (in Wasser; p = 9) (F., M.). — $ZnC_5H_6O_5 + 3H_2O$. Wird bei 125° wasserfrei. Rotationsdispersion einer wäßr. Lösung zwischen 656 und 516 mμ: K., K., *Helv.* 2, 452.

b) l-α-Oxy-glutarsäure *(S. 442)*. *B.* Aus 100 g d-Glutaminsäure in 200 cm³ 37,5%iger Schwefelsäure mit 150 g KNO_2 in 200 cm³ Wasser bei —7° (E. FISCHER, MORESCHI, *B.* 45, 2449). — Zeigt in wäßr. Lösung sehr schwache Linksdrehung. — $Na_2C_5H_6O_5$. Körniges Pulver. $[\alpha]_D^{19}$: —8,65° (in Wasser; p = 1,5); $[\alpha]_D^{22}$: —8,19° (in Wasser; p = 8).

c) Inaktive α-Oxy-glutarsäure *(S. 442)*. Die Angaben von JOCHEM (*H.* 31, 126) über Bildung aus α-Chlor-glutarsäure und über den Schmelzpunkt beziehen sich auf rechtsdrehende α-Oxy-glutarsäure.

S. 442, Z. 13 v. u. statt „von Äthyldiol-cyclopropan $\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_2}{CH_2}\!>\!CH \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot OH$" *lies „der Dioxy-Verbindung* $C_5H_{10}O_2$ *von unbekannter Konstitution (Bd. VI, S. 739)".*

2. ***2-Oxy-propan-dicarbonsäure-(1.3), β-Oxy-glutarsäure*** $C_5H_8O_5$ = $HO_2C \cdot CH_2 \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ *(S. 443)*. *B.* Aus β-Brom-glutarsäure durch Erwärmen mit verd. Sodalösung (SSEMENOW, Ж. 31, 391; *C.* 1899 II, 28). Durch Reduktion von β-Äthoxy-glutaconsäure-diäthylester mit Natriumamalgam in verd. Alkohol (DAKIN, *Biochem. J.* 13, 415). Durch Einw. von H_2S auf die aus Glutaconsäure und Mercuriacetat entstehende Quecksilberverbindung (VERKADE, *C.* 1916 II, 560).

β-Acetoxy-glutarsäure $C_7H_{10}O_6$ = $HO_2C \cdot CH_2 \cdot CH(O \cdot CO \cdot CH_3) \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. *B.* Geschwindigkeit der Bildung aus dem Anhydrid (Syst. No. 2528) und Wasser bei 0° und 25°: BÖESEKEN, SCHWEIZER, VAN DER WANT, *R.* 31, 98. — F: 65—66°. Elektrische Leitfähigkeit wäßr. Lösungen bei 0° und 25°: B., SCH., V. D. W., *R.* 31, 96. Elektrolytische Dissoziationskonstante k bei 25°: $1,57 \times 10^{-4}$.

β-Oxy-glutarsäuremonoamid $C_5H_9O_4N$ = $HO_2C \cdot CH_2 \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH_2$. *B.* Aus β-Brom-glutarsäure und NH_3 in methyl- oder äthylalkoholischer Lösung bei Zimmertemperatur (LUTZ, Ж. 41, 1547; *C.* 1910 I, 908). — Krystalle (aus Alkohol + Äther). F: 108° bis 109°. Leicht löslich in Wasser, Alkohol, Methanol. — $AgC_5H_8O_4N$.

β-Oxy-glutarsäuredinitril $C_5H_6ON_2$ = $NC \cdot CH_2 \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot CN$. *B.* Aus α-Dichlorhydrin und KCN (MORGENSTERN, ZERNER, *M.* 31, 778; vgl. SIMPSON, *A.* 133, 75; v. PECHMANN, JENISCH, *B.* 24, 3250). — Nicht rein erhalten. — Gibt mit Natrium und siedendem Amylalkohol 1.5-Diamino-pentanol-(3), mit konz. Kalilauge Glutaconsäure.

3. ***2-Oxy-propan-dicarbonsäure-(1.2), α-Oxy-α-methyl-bernsteinsäure, Citramalsäure*** (inaktive Form) $C_5H_8O_5$ = $HO_2C \cdot C(CH_3)(OH) \cdot CH_2 \cdot CO_2H$.

α-Methoxy-α-methyl-bernsteinsäure $C_6H_{10}O_5$ = $HO_2C \cdot C(CH_3)(O \cdot CH_3) \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. *B.* Aus α-Methoxy-α-methyl-bernsteinsäurediäthylester und alkoh. Kalilauge (HOPE, *Soc.* 101, 907). — F: 90—92°.

α-Äthoxy-α-methyl-bernsteinsäure $C_7H_{12}O_5$ = $HO_2C \cdot C(CH_3)(O \cdot C_2H_5) \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. *B.* Aus α-Äthoxy-α-methyl-bernsteinsäure-diäthylester bei der Hydrolyse mit alkoh. Kalilauge (HOPE, *Soc.* 101, 907). — Krystalle (aus Äther + Petroläther). F: 81—83°.

α-Oxy-α-methyl-bernsteinsäure-dimethylester, Citramalsäuredimethylester $C_7H_{12}O_5$ = $CH_3 \cdot O_2C \cdot C(CH_3)(OH) \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot CH_3$. *B.* Man leitet Chlorwasserstoff bei einer 5° nicht übersteigenden Temperatur in ein Gemisch äquimolekularer Mengen von Citramalsäureäthylesternitril und Methanol und behandelt das entstandene Iminoäther-hydrochlorid mit Eis (BOUVEAULT, LEVALLOIS, *A. ch.* [8] 21, 423). — Kp_{15}: 112°. — Liefert mit Methylmagnesiumjodid 2.3.5-Trimethyl-hexantriol-(2.3.5).

α-Methoxy-α-methyl-bernsteinsäure-diäthylester $C_{10}H_{18}O_5 = C_2H_5\cdot O_2C\cdot C(CH_3)(O\cdot CH_3)\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus Citraconsäurediäthylester und Methanol in Gegenwart von wenig Natrium (HOPE, *Soc.* **101**, 907). — Kp_{13}: 113—116°.

α-Äthoxy-α-methyl-bernsteinsäure-diäthylester $C_{11}H_{20}O_5 = C_2H_5\cdot O_2C\cdot C(CH_3)(O\cdot C_2H_5)\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus Citraconsäurediäthylester und Äthylalkohol in Gegenwart von wenig Natrium (HOPE, *Soc.* **101**, 906). — Kp_{14}: 132—134°. — Gibt mit alkoh. Kalilauge α-Äthoxy-α-methyl-bernsteinsäure, mit konz. Salzsäure im Einschlußrohr bei 140° Äthylchlorid und Mesaconsäure.

Citramalsäure-äthylester-nitril, β-Oxy-β-cyan-buttersäureäthylester, Acetessigsäureäthylester-cyanhydrin $C_7H_{11}O_3N = NC\cdot C(CH_3)(OH)\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ *(S. 444)*. *B.* Aus Acetessigester und gasförmiger Blausäure in Gegenwart einiger Tropfen Triäthylamin (BOUVEAULT, LEVALLOIS, *A. ch.* [8] **21**, 422). — Kp_{20}: 133°.

4. ***1-Oxy-propan-dicarbonsäure-(1.2), α'-Oxy-α-methyl-bernsteinsäure, β-Methyl-äpfelsäure*** $C_5H_8O_5 = HO_2C\cdot CH(OH)\cdot CH(CH_3)\cdot CO_2H$ *(S. 445)*. *B.* Aus dem Monoamid bei Einw. von Alkalilauge (LUTZ, Ж. **41**, 1534; *C.* **1910** I, 908).

Monoamid $C_5H_9O_4N = H_2N\cdot CO\cdot CH(OH)\cdot CH(CH_3)\cdot CO_2H$ oder $HO_2C\cdot CH(OH)\cdot CH(CH_3)\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Aus 1-Brom-propan-dicarbonsäure-(1.2) und methylalkoholischem Ammoniak (LUTZ, Ж. **41**, 1533; *C.* **1910** I, 908). — Krystalle. F: 145—147°. Leicht löslich in Wasser, schwerer in Alkohol.

5. ***3-Oxy-propan-dicarbonsäure-(1.2), [Oxymethyl]-bernsteinsäure, Itamalsäure*** $C_5H_8O_5 = HO\cdot CH_2\cdot CH(CO_2H)\cdot CH_2\cdot CO_2H$ *(S. 446)*. Kinetik des Übergangs von Paraconsäure in Itamalsäure und von Itamalsäure in Paraconsäure: HOLMBERG, *C.* **1919** I, 224.

3-Methoxy-propan-dicarbonsäure-(1.2) $C_6H_{10}O_5 = CH_3\cdot O\cdot CH_2\cdot CH(CO_2H)\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Aus 3-Methoxy-propan-tricarbonsäure-(1.2.2) beim Schmelzen (SIMONSEN, *Soc.* **107**, 787). — Nadeln (aus Äther + Benzol). F: 102°. Sehr leicht löslich in Wasser, Alkohol, schwer in Benzol, Chloroform. — Destilliert bei 210—230° unter Bildung von Citraconsäureanhydrid. Gibt beim Erhitzen mit HBr Itabrombrenzweinsäure, mit HI Itajodbrenzweinsäure, mit Acetylchlorid Itachlorbrenzweinsäure. — $Ag_2C_6H_8O_5$. Mikroskopische Tafeln. Sehr wenig löslich in heißem Wasser.

6. ***1-Oxy-propan-dicarbonsäure-(1.1), Oxy-äthyl-malonsäure, Äthyltartronsäure*** $C_5H_8O_5 = CH_3\cdot CH_2\cdot C(OH)(CO_2H)_2$.

Propionyloxy-äthyl-malonsäurediamid $C_8H_{14}O_4N_2 = CH_3\cdot CH_2\cdot C(O\cdot CO\cdot C_2H_5)(CO\cdot NH_2)_2$. *B.* Aus dem dimolekularen Propionylcyanid (s. u.) mit Schwefelsäure (D: 1,57) bei —20° (BARDROFF, *M.* **33**, 868). — Schwach bitter schmeckende Tafeln. F: 168°. Unlöslich in Äther, schwer löslich in Alkohol und Wasser.

Propionyloxy-äthyl-malonsäuredinitril, „dimolekulares Propionylcyanid“ $C_8H_{10}O_2N_2 = CH_3\cdot CH_2\cdot C(O\cdot CO\cdot C_2H_5)(CN)_2$ *(S. 447)*. Gibt mit Schwefelsäure (D: 1,57) Propionyloxy-äthyl-malonsäurediamid (BARDROFF, *M.* **33**, 868).

7. ***3-Oxy-propan-dicarbonsäure-(1.1), [β-Oxy-äthyl]-malonsäure*** $C_5H_8O_5 = HO\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH(CO_2H)_2$.

3-Äthoxy-propan-dicarbonsäure-(1.1)-diäthylester, [β-Äthoxy-äthyl]-malonsäurediäthylester $C_{11}H_{20}O_5 = C_2H_5\cdot O\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH(CO_2\cdot C_2H_5)_2$. *B.* Aus 2 Mol Malonsäurediäthylester, 1 Mol Natriumalkoholat und 1 Mol β-Jod-diäthyläther (Chem. Werke BYK, D. R. P. 285636; *C.* **1915** II, 639; *Frdl.* **12**, 708). — Kp_{13}: 136°.

4. Oxycarbonsäuren $C_6H_{10}O_5$.

1. ***3-Oxy-butan-dicarbonsäure-(1.1), [β-Oxy-propyl]-malonsäure*** $C_6H_{10}O_5 = CH_3\cdot CH(OH)\cdot CH_2\cdot CH(CO_2H)_2$.

4-Chlor-3-oxy-butan-dicarbonsäure-(1.1)-monoäthylester $C_8H_{13}O_5Cl = CH_2Cl\cdot CH(OH)\cdot CH_2\cdot CH(CO_2H)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Der entsprechende Lactonester, δ-Chlor-γ-valerolacton-α-carbonsäureäthylester, entsteht aus Epichlorhydrin und Natriummalonester in Alkohol (TRAUBE, LEHMANN, *B.* **32**, 721; **34**, 1977; LEUCHS, BREWSTER, *B.* **46**, 988).

2. ***1-Oxy-butan-dicarbonsäure-(1.2), α'-Oxy-α-äthyl-bernsteinsäure, β-Äthyl-äpfelsäure*** $C_6H_{10}O_5 = HO_2C\cdot CH(OH)\cdot CH(C_2H_5)\cdot CO_2H$.

Monoamid der β-Äthyl-äpfelsäure von Lutz $C_6H_{11}O_4N = HO_2C\cdot CH(OH)\cdot CH(C_2H_5)\cdot CO\cdot NH_2$ *(S. 450)*. Läßt sich mit Cinchonin in die opt.-akt. Komponenten spalten; das Cinchoninsalz der rechtsdrehenden Form (F: 84—85°) scheidet sich zuerst aus. Die höchsten beobachteten Drehungen von 2,5%igen wäßr. Lösungen der Ammoniumsalze betragen $[\alpha]_D^{18}$: +6,2° und $[\alpha]_D^{18}$: —2,4° (LUTZ, Ж. **41**, 1536; *C.* **1910** I, 908).

3. ***2-Oxy-2-methyl-propan-dicarbonsäure-(1.1), [a-Oxy-isopropyl]-malonsäure*** $C_6H_{10}O_5 = (CH_3)_2C(OH)\cdot CH(CO_2H)_2$. *B.* Die entsprechende Lactonsäure (Syst. No. 2619) entsteht aus Malonsäure und Aceton in Gegenwart von Acetanhydrid und konz. Schwefelsäure (MELDRUM, *Soc.* **93**, 599; vgl. OTT, *A.* **401**, 165).

5. Oxycarbonsäuren $C_7H_{12}O_5$.

1. ***3-Oxy-2-methyl-butan-dicarbonsäure-(1.4), β'-Oxy-β-methyl-adipinsäure*** $C_7H_{12}O_5 = HO_2C\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)\cdot CH(OH)\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Die zugehörige γ-Lactonsäure (Syst. No. 2619) entsteht durch Reduktion des γ-Lactons der 3-Oxy-2-methyl-buten-(1)-dicarbonsäure-(1.4) mit Natriumamalgam (PAULY, GILMOUR, WILL, *A.* **403**, 155).

2. ***β-[a-Oxy-äthyl]-glutarsäure*** $C_7H_{12}O_5 = CH_3\cdot CH(OH)\cdot CH(CH_2\cdot CO_2H)_2$ *(S. 455)*. *B.* Die zugehörige Lactonsäure (Syst. No. 2619) entsteht durch Erhitzen der Lactonsäure

$(HO_2C)_2CH\cdot CH\cdot CH_2\cdot CO$ / $CH(CH_3)\cdot O$ auf dem Wasserbad (LOSANITSCH, *C. r.* **158**, 1684).

3. ***2-Oxy-3-methyl-butan-dicarbonsäure-(1.2), α-Oxy-α-isopropyl-bernsteinsäure*** $C_7H_{12}O_5 = (CH_3)_2CH\cdot C(OH)(CO_2H)\cdot CH_2\cdot CO_2H$ *(S. 456)*. Ob in der im *Hptw.* aufgeführten Verbindung von SSEMENOW (Ж. **31**, 286; *C.* **1899** I, 1205) α-Oxy-α-isopropyl-bernsteinsäure vorgelegen hat, erscheint fraglich (DARZENS, SEJOURNÉ, *C. r.* **152**, 1107).

B. Der Diäthylester (s. u.) entsteht aus β.β-Dimethyl-glycidsäureäthylester (Syst. No. 2572) und Bromessigester in Gegenwart von Zink in Benzol; man verseift mit Barytwasser (D., S., *C. r.* **152**, 1105). — Krystalle (aus Alkohol + Benzin). F: 139°. Ziemlich leicht löslich in Wasser, leicht in Alkohol und Äther, unlöslich in Benzin und Petroläther. — Wird durch kalte 90%ige Schwefelsäure in CO, CO_2 und Methylisopropylketon zersetzt.

Diäthylester $C_{11}H_{20}O_5 = (CH_3)_2CH\cdot C(OH)(CO_2\cdot C_2H_5)\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* s. bei der Säure. — Schwach aromatisch riechende Flüssigkeit. Kp: 254°; Kp_3: 120—121° (DARZENS, SEJOURNÉ).

4. ***1-Oxy-3-methyl-butan-dicarbonsäure-(1.1), Oxy-isobutyl-malonsäure, Isobutyltartronsäure*** $C_7H_{12}O_5 = (CH_3)_2CH\cdot CH_2\cdot C(OH)(CO_2H)_2$ *(S. 457)*. *B.* Durch Kochen von Isovaleryloxy-isobutylmalonsäurediamid (s. u.) mit verd. Salzsäure (PLATTNER, *M.* **36**, 903). — Zerfließliche Täfelchen. F: 107° (Zers.). Leicht löslich in Wasser, Alkohol, Äther, schwerer in Benzol und Petroläther. — $Ag_2C_7H_{10}O_5$. Krystalle. Fast unlöslich in kaltem Wasser. — $BaC_7H_{10}O_5$. Krystalle. — $PbC_7H_{10}O_5$. Krystalle (aus Essigsäure).

Isovaleryloxy-isobutyl-malonsäurediamid, „dimolekulares Isovalerylformamid" $C_{12}H_{22}O_4N_2 = (CH_3)_2CH\cdot CH_2\cdot C(CO\cdot NH_2)_2\cdot O\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Durch längere Einw. von KCN auf Isovaleriansäureanhydrid und Verseifung des entstandenen Cyanids mit einem Gemisch von 7 Tln. konz. Schwefelsäure und 1 Tl. Wasser (PLATTNER, *M.* **36**, 902). — Blättchen (aus verd. Alkohol). F: 167°. Löslich in Alkohol und Chloroform, unlöslich in Äther, Benzol und Wasser. — Gibt mit siedender verdünnter Salzsäure Isobutyltartronsäure, mit konz. Schwefelsäure unter Eiskühlung das Amid der Isovalerylameisensäure.

5. ***1-Oxy-pentan-dicarbonsäure-(3.3), Äthyl-[β-oxy-äthyl]-malonsäure*** $C_7H_{12}O_5 = HO\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot C(C_2H_5)(CO_2H)_2$.

Äthyl-[β-äthoxy-äthyl]-malonsäurediäthylester $C_{13}H_{24}O_5 = C_2H_5\cdot O\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot C(C_2H_5)(CO_2\cdot C_2H_5)_2$. *B.* Aus [β-Äthoxy-äthyl]-malonsäurediäthylester, Natriumalkoholat und Äthyljodid (Chem. Werke BYK, D. R. P. 285636; *C.* **1915** II, 639; *Frdl.* **12**, 708). — Kp_{19}: 154—156°. — Gibt mit Harnstoff Äthyl-[β-äthoxy-äthyl]-barbitursäure.

6. ***1-Oxy-2.2-dimethyl-propan-dicarbonsäure-(1.3), α-Oxy-β.β-dimethyl-glutarsäure*** $C_7H_{12}O_5 = HO_2C\cdot CH(OH)\cdot C(CH_3)_2\cdot CH_2\cdot CO_2H$ *(S. 457)*. *B.* Die zugehörige γ-Lactonsäure (Syst. No. 2619) entsteht durch Behandlung von α-Brom-β.β-dimethyl-glutarsäure mit Ag_2O (BARBIER, LOCQUIN, *Bl.* [4] **13**, 231).

7. ***3-Oxy-3-methyl-butan-dicarbonsäure-(2.2), Methyl-[a-oxy-isopropyl]-malonsäure*** $C_7H_{12}O_5 = (CH_3)_2C(OH)\cdot C(CH_3)(CO_2H)_2$. *B.* Die zugehörige Lactonsäure (Syst. No. 2619) entsteht durch Einw. von Aceton auf das aus Methylmalonsäure und Acetanhydrid in Gegenwart von konz. Schwefelsäure erhaltene Produkt (OTT, *A.* **401**, 167).

8. ***1-Oxy-2.2-dimethyl-propan-dicarbonsäure-(1.1), Oxy-tert.-butyl-malonsäure, tert.-Butyl-tartronsäure*** $C_7H_{12}O_5 = (CH_3)_3C\cdot C(OH)(CO_2H)_2$.

Äthylester-amid $C_9H_{17}O_4N = (CH_3)_3C\cdot C(OH)(CO_2\cdot C_2H_5)\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Aus dem Äthylester-nitril durch Einw. von konz. Schwefelsäure bei —15° (RICHARD, *A. ch.* [8] **21**, 374). — Krystalle (aus Ligroin). F: 60°. Kp_{15}: 162—164°.

Äthylester-nitril, α-Oxy-β.β-dimethyl-α-cyan-buttersäure-äthylester, Trimethylbrenztraubensäure-äthylester-cyanhydrin $C_9H_{15}O_3N = (CH_3)_3C\cdot C(OH)(CN)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ *(S. 458)*. *B.* Aus Trimethylbrenztraubensäureäthylester und wasserfreier Blausäure in Gegenwart einiger Tropfen Trimethylamin (RICHARD, *A. ch.* [8] **21**, 374). — Kp_{15}: 120°. — Gibt mit konz. Schwefelsäure bei —15° tert.-Butyl-tartronsäure-äthylester-amid.

6. Oxycarbonsäuren $C_8H_{14}O_5$.

1. ***3-Oxy-3-methyl-pentan-dicarbonsäure-(1.4), β-Oxy-α.β-dimethyl-adipinsäure*** $C_8H_{14}O_5 = HO_2C\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot C(CH_3)(OH)\cdot CH(CH_3)\cdot CO_2H$. *B.* Die zugehörige γ-Lactonsäure (Syst. No. 2619) entsteht beim Kochen des aus Lävulinsäureäthylester und α-Brom-propionsäureäthylester in Gegenwart von Zink erhaltenen Kondensationsprodukts mit konz. Salzsäure (HARDING, *Soc.* **101**, 1592).

2. ***3-Oxy-4-methyl-pentan-dicarbonsäure-(1.2), γ-Isopropyl-itamalsäure*** $C_8H_{14}O_5 = (CH_3)_2CH\cdot CH(OH)\cdot CH(CO_2H)\cdot CH_2\cdot CO_2H$ *(S. 460)*. *B.* Die zugehörige γ-Lactonsäure, die γ-Isopropyl-paraconsäure (Syst. No. 2619), entsteht in geringer Menge durch Einw. von Isobutyraldehyd auf Brombernsteinsäureester in Gegenwart einer Legierung aus 75% Zink und 25% Magnesium und nachfolgende Verseifung mit alkoh. Natronlauge (BARBIER, LOCQUIN, *Bl.* [4] **13**, 163).

3. ***3-Oxy-2.2-dimethyl-butan-dicarbonsäure-(1.4), β'-Oxy-β.β-dimethyl-adipinsäure*** $C_8H_{14}O_5 = HO_2C\cdot CH_2\cdot C(CH_3)_2\cdot CH(OH)\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Die zugehörige γ-Lactonsäure (Syst. No. 2619) entsteht beim Erhitzen der Lactonsäure
$(CH_3)_2C$———$C(CO_2H)\cdot CH_2\cdot CO_2H$
$CH_2\cdot CO\cdot O$ auf 190° (PERKIN, THORPE, *Soc.* **79**, 764; **103**, 1760).
— Die Lactonsäure liefert mit HI bei 170° β.β-Dimethyl-adipinsäure.

7. Oxycarbonsäuren $C_9H_{16}O_5$.

1. ***3-Oxy-3-äthyl-pentan-dicarbonsäure-(1.5), γ-Oxy-γ-äthyl-pimelinsäure*** $C_9H_{16}O_5 = HO_2C\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot C(C_2H_5)(OH)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Der Diäthylester entsteht bei der Einw. von Magnesium auf eine äther. Lösung von β-Jod-propionsäureäthylester; man verseift mit Barytwasser (SALKIND, Ж. **46**, 501; *C.* **1914 II**, 1269). — Sirup. — Geschwindigkeit des Übergangs in die zugehörige Lactonsäure (Syst. No. 2619) und der Rückbildung daraus: S. — $CuC_9H_{14}O_5 + H_2O$. — $Ag_2C_9H_{14}O_5$.

2. ***4-Oxy-heptan-dicarbonsäure-(3.5), β-Oxy-α.α'-diäthyl-glutarsäure von Reformatski*** $C_9H_{16}O_5 = CH_3\cdot CH_2\cdot CH(CO_2H)\cdot CH(OH)\cdot CH(CO_2H)\cdot CH_2\cdot CH_3$ *(S. 463)*.

Dimethylester $C_{11}H_{20}O_5 = CH_3\cdot CH_2\cdot CH(CO_2\cdot CH_3)\cdot CH(OH)\cdot CH(CO_2\cdot CH_3)\cdot CH_2\cdot CH_3$. *B.* Aus α-Brom-buttersäuremethylester, Ameisensäuremethylester und Zink (SCHROETER, *B.* **49**, 2717). — Kp_{16}: 143°. — Gibt mit CrO_3 in Eisessig α.α'-Diäthyl-aceton-α.α'-dicarbonsäure-dimethylester.

3. ***3-Oxy-3.4-dimethyl-pentan-dicarbonsäure-(1.4), β-Oxy-α.α.β-trimethyl-adipinsäure*** $C_9H_{16}O_5 = HO_2C\cdot C(CH_3)_2\cdot C(CH_3)(OH)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Ein Gemisch aus dem Diäthylester und dem Äthylester der zugehörigen Lactonsäure entsteht aus Lävulinsäureäthylester und α-Brom-isobuttersäureäthylester in Benzol durch Einw. von Zink; man verseift das Reaktionsprodukt durch Erwärmen mit alkoh. Kalilauge (HARDING, *Soc.* **101**, 1593). — Gelbes Öl. — Zerfällt beim Erhitzen mit 20%iger Schwefelsäure in Lävulinsäure und Isobuttersäure.

4. ***1-Oxy-2.2.3-trimethyl-butan-dicarbonsäure-(1.3), α'-Oxy-α.α.β.β-tetramethyl-glutarsäure*** $C_9H_{16}O_5 = HO_2C\cdot C(CH_3)_2\cdot C(CH_3)_2\cdot CH(OH)\cdot CO_2H$. *B.* Die zugehörige γ-Lactonsäure (Syst. No. 2619) entsteht durch Reduktion von α'-Oxo-α.α.β.β-tetramethyl-glutarsäure mit Natriumamalgam (FRANCIS, WILLSON, *Soc.* **103**, 2243).

5. ***3-Oxy-2.4-dimethyl-pentan-dicarbonsäure-(2.4), β-Oxy-α.α.α'.α'-tetramethyl-glutarsäure*** $C_9H_{16}O_5 = HO_2C\cdot C(CH_3)_2\cdot CH(OH)\cdot C(CH_3)_2\cdot CO_2H$ *(S. 464)*. *B.* Der Diäthylester entsteht anscheinend aus Orthoameisensäureäthylester und α-Brom-isobuttersäureäthylester durch Einw. von Magnesium (SHDANOWITSCH, Ж. **42**, 1292; *C.* **1911 I**, 638).

8. Oxycarbonsäuren $C_{10}H_{18}O_5$.

1. ***4-Oxy-4.5-dimethyl-hexan-dicarbonsäure-(1.5), β-Oxy-α.α.β-trimethyl-pimelinsäure*** $C_{10}H_{18}O_5 = HO_2C\cdot C(CH_3)_2\cdot C(CH_3)(OH)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Der zugehörige δ-Lactonsäureäthylester (Syst. No. 2619) entsteht durch Kochen von γ-Acetyl-buttersäureäthylester mit α-Brom-isobuttersäureäthylester und Zink in Benzol, neben 4.5-Dimethyl-hexen-(3)-dicarbonsäure-(1.5)-diäthylester (RUZICKA, *Helv.* **2**, 155).

2. ***2-Oxy-6-methyl-heptan-dicarbonsäure-(2.5), α-Oxy-α-methyl-α'-isopropyl-adipinsäure*** $C_{10}H_{18}O_5 = (CH_3)_2CH \cdot CH(CO_2H) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C(CH_3)(OH) \cdot CO_2H$. *B.* Neben anderen Verbindungen bei der Oxydation von p-Menthen-(1)-on-(3) (vgl. Ergw. Bd. II, S. 287 Anm. 1) mit $KMnO_4$ in alkal. Lösung (SCHIMMEL & Co., *Ber. Okt.* **1910**, **84**; *C.* **1910** II, 1756) oder in neutraler Lösung (ROBERTS, *Soc.* **107**, 1466). — Krystalle (aus Wasser oder Petroläther). F: 143° (SCH. & Co.). — Spaltet beim Erhitzen über den Schmelzpunkt Wasser ab (SCH. & Co.). Gibt bei der Oxydation mit CrO_3 in Eisessig inakt.-α-Isopropyl-γ-acetylbuttersäure (SCH. & Co.).

3. ***1-Oxy-2.3.3-trimethyl-pentan-dicarbonsäure-(1.5), α-Oxy-β.γ.γ-trimethyl-pimelinsäure*** $C_{10}H_{18}O_5 = HO_2C \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C(CH_3)_2 \cdot CH(CH_3) \cdot CH(OH) \cdot CO_2H$ *(S. 466)*.

Der Artikel des Hptw. ist zu streichen. Vgl. den Artikel β-Campholensäure, *Hptw. Bd. IX, S. 69.*

4. ***α-Methyl-β'-[α-oxy-isopropyl]-adipinsäure*** $C_{10}H_{18}O_5 = HO_2C \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CH(CH_2 \cdot CO_2H) \cdot C(CH_3)_2 \cdot OH$. *B.* Die beiden zugehörigen stereoisomeren Lactonsäuren (Syst. No. 2619) entstehen aus d- oder l-m-Menthen-(5)-ol-(8) durch aufeinanderfolgende Oxydation mit $KMnO_4$ und CrO_3 (PERKIN, *Soc.* **97**, 2143).

5. ***β-Methyl-β'-[α-oxy-isopropyl]-adipinsäure*** $C_{10}H_{18}O_5 = HO_2C \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot CH(CH_2 \cdot CO_2H) \cdot C(CH_3)_2 \cdot OH$. *B.* Aus o-Menthen-(4)-ol-(8) durch Oxydation mit $KMnO_4$ in alkal. Lösung; in Form der zugehörigen γ-Lactonsäure (Syst. No. 2619) isoliert (PERKIN, *Soc.* **99**, 757).

6. ***3-Oxy-2.3.4-trimethyl-pentan-dicarbonsäure-(2.4), β-Oxy-α.α.β.α'.α'-pentamethyl-glutarsäure*** $C_{10}H_{18}O_5 = HO_2C \cdot C(CH_3)_2 \cdot C(CH_3)(OH) \cdot C(CH_3)_2 \cdot CO_2H$. *B.* Aus α-Brom-isobuttersäureäthylester und Essigsäureanhydrid in Äther durch Einw. von Zink (SAIZEW, Ж. **43**, 350; *C.* **1911** II, 195). — F: 152—161°. — $Ag_2C_{10}H_{16}O_5$.

9. Oxycarbonsäuren $C_{11}H_{20}O_5$.

1. ***3-Oxy-nonan-dicarbonsäure-(1.2), γ-Hexyl-itamalsäure*** $C_{11}H_{20}O_5 = CH_3 \cdot [CH_2]_5 \cdot CH(OH) \cdot CH(CO_2H) \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ *(S. 466)*. *B.* Die zugehörige γ-Lactonsäure, die γ-Hexyl-paraconsäure (Syst. No. 2619), entsteht durch Einw. von Önanthol auf Brombernsteinsäureäthylester in Gegenwart einer Legierung aus 75% Zink und 25% Magnesium und nachfolgende Verseifung mit alkoh. Kalilauge (BARBIER, LOCQUIN, *Bl.* [4] **13**, 165).

2. ***3-Oxy-2.3-dimethyl-heptan-dicarbonsäure-(2.6), β-Oxy-α.α.α'.β-tetramethyl-pimelinsäure*** $C_{11}H_{20}O_5 = HO_2C \cdot C(CH_3)_2 \cdot C(CH_3)(OH) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot CO_2H$. *B.* Der zugehörige δ-Lactonsäureäthylester (Syst. No. 2619) entsteht durch Kochen von α-Methyl-γ-acetyl-buttersäureäthylester mit α-Brom-isobuttersäureäthylester und Zink in Benzol (RUZICKA, *Helv.* **2**, 155). — Durch Einleiten von HBr in die alkoh. Lösung des Lactonsäureäthylesters und Aufkochen des Reaktionsproduktes entsteht 2.3-Dimethyl-hepten-(3)-dicarbonsäure-(2.6)-diäthylester.

3. ***3-Oxy-2.3.5-trimethyl-hexan-dicarbonsäure-(1.2)*** $C_{11}H_{20}O_5 = (CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot C(CH_3)(OH) \cdot C(CH_3)(CO_2H) \cdot CH_2 \cdot CO_2H$.

Dimethylester $C_{13}H_{24}O_5 = (CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot C(CH_3)(OH) \cdot C(CH_3)(CO_2 \cdot CH_3) \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot CH_3$. *B.* Aus Acetylbrenzweinsäuremethylester und Isobutylmagnesiumbromid (BARBIER, LOCQUIN, *Bl.* [4] **9**, 720). — Kp_{14}: 157—158°. Schwer löslich in Wasser, löslich in Äther. — Wird durch verd. Salzsäure in Brenzweinsäure und Methylisobutylketon gespalten.

10. 4-Oxy-2.2.4.5-tetramethyl-hexan-dicarbonsäure-(1.5), β-Oxy-α.α.β.β'.β'-pentamethyl-pimelinsäure

$C_{12}H_{22}O_5 = HO_2C \cdot C(CH_3)_2 \cdot C(CH_3)(OH) \cdot CH_2 \cdot C(CH_3)_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. *B.* Der zugehörige δ-Lactonsäureäthylester (Syst. No. 2619) entsteht beim Kochen von β.β-Dimethyl-γ-acetyl-buttersäureäthylester mit α-Brom-isobuttersäureäthylester und Zink in Benzol (RUZICKA, *Helv.* **2**, 156).

11. 8-Oxy-hexadecan-dicarbonsäure-(1.8), α-Oxy-α-n-octyl-sebacinsäure

$C_{18}H_{34}O_5 = CH_3 \cdot [CH_2]_7 \cdot C(CO_2H)(OH) \cdot [CH_2]_7 \cdot CO_2H$. Die im *Hptw. (S. 467)* als ϑ-Oxy-hexadecan-α.π-dicarbonsäure $HO_2C \cdot [CH_2]_7 \cdot CH(OH) \cdot [CH_2]_8 \cdot CO_2H$ aufgeführte Verbindung von LE SUEUR (*Soc.* **79**, 1318) hat obige Konstitution (LE SUEUR, WITHERS, *Soc.* **105**, 2800). — *B.* (Beim Schmelzen .... (LE SUEUR, *Soc.* **79**, 1318); LE SUEUR, WITHERS, *Soc.* **105**, 2805). Aus 8-Oxo-hexadecan-carbonsäure-(1) durch Einw. von

wasserfreier Blausäure und etwas Triäthylamin, Hydrolyse des entstandenen Cyanhydrins mit gesättigter alkoholischer Salzsäure und Verseifung des so erhaltenen Diäthylesters mit alkoholisch-wäßriger Kalilauge (LE S., W., *Soc.* **105**, 2813). — F: 111—112°. — Geht beim Erhitzen auf 220—280° bei 25 mm in Hexadecen-(7 oder 8)-dicarbonsäure-(1.8) (Ergw. Bd. II, S. 317) über. Gibt bei der Oxydation mit $KMnO_4$ in Aceton, beim Schmelzen mit KOH oder beim Erhitzen mit 60%/₀iger Schwefelsäure auf 200—220° 8-Oxo-hexadecan-carbonsäure-(1).

12. 12-Oxy-eikosan-dicarbonsäure-(1.12) $C_{22}H_{42}O_5$ = $CH_3 \cdot [CH_2]_7 \cdot C(CO_2H)(OH) \cdot [CH_2]_{11} \cdot CO_2H$. *B.* Aus 20 g hochschmelzender $\mu.\nu$-Dioxy-behensäure, 100 g KOH und 40 cm^3 Wasser bei 240—245° (LE SUEUR, WITHERS, *Soc.* **105**, 2814). Aus 12-Oxo-eikosan-carbonsäure-(1) durch Anlagerung von HCN und Verseifung des Cyanhydrins (LE S., W.). — Nadeln (aus Aceton). F: 115—116°. Schwer löslich in kaltem, leicht in heißem Alkohol, Benzol, Aceton, schwer in heißem Äther, unlöslich in Petroläther. — Spaltet bei starkem Erhitzen Wasser ab. Gibt mit $KMnO_4$ in wäßr. Aceton beim Erwärmen 12-Oxo-eikosan-carbonsäure-(1). — $Ag_2C_{22}H_{40}O_5$.

c) Oxy-carbonsäuren $C_nH_{2n-4}O_5$.

1. Oxycarbonsäuren $C_4H_4O_5$.

1. ***1-Oxy-äthen-dicarbonsäuren-(1.2)*** $C_4H_4O_5$ = $HO_2C \cdot C(OH):CH \cdot CO_2H$.

a) ***Oxy-fumarsäure*** $C_4H_4O_5$ = $\begin{array}{c} HO_2C \cdot C \cdot H \\ \| \\ HO \cdot C \cdot CO_2H \end{array}$ ist desmotrop mit Oxalessigsäure, Syst. No. 292.

Äthoxy-fumarsäure-diäthylester $C_{10}H_{16}O_5$ = $C_2H_5 \cdot O_2C \cdot C(O \cdot C_2H_5):CH \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ *(S. 468)*. Ultraviolettes Absorptionsspektrum in Alkohol: HANTZSCH, *B.* **48**, 1408.

b) ***Derivat von ungewisser Konfiguration.***

α-Äthoxy-$\alpha.\beta$-dicyan-äthylen $C_6H_6ON_2$ = $NC \cdot C(O \cdot C_2H_5):CH \cdot CN$. *B.* Aus Dicyanacetylen und absol. Alkohol (MOUREU, BONGRAND, *C. r.* **170**, 1027; *A. ch.* [9] **14**, 44). — Krystalle. F: 30,5—31°. Kp_{17}: 108—109°. $D^{32,5}$: 1,0166. $n_\alpha^{32,5}$: 1,4622; $n_D^{32,5}$: 1,4677; $n_\gamma^{32,5}$: 1,4801. — Gibt mit 50%/₀iger Schwefelsäure geringe Mengen HCN.

2. ***2-Oxy-äthen-dicarbonsäure-(1.1), Oxymethylen-malonsäure*** $C_4H_4O_5$ = $HO \cdot CH:C(CO_2H)_2$ ist desmotrop mit Formylmalonsäure, Syst. No. 292.

Äthoxymethylen-malonsäurediäthylester $C_{10}H_{16}O_5$ = $C_2H_5 \cdot O \cdot CH:C(CO_2 \cdot C_2H_5)_2$ *(S. 469)*. Kp_{19}: 165,5°; $D_4^{15,3}$: 1,0811; $n_\alpha^{15,3}$: 1,45966; $n_D^{15,3}$: 1,463; $n_\beta^{15,3}$: 1,47235; $n_\gamma^{15,3}$: 1,48060 (v. AUWERS, *A.* **415**, 223). — Wird durch Wasserstoff in Gegenwart von kolloidalem Palladium nicht verändert (KÖTZ, SCHAEFFER, *J. pr.* [2] **88**, 632). Liefert mit Äthylmagnesiumbromid 2-Äthyl-butan-dicarbonsäure-(1.1) (Ergw. Bd. II, S. 288); reagiert analog mit Phenylmagnesiumbromid (REYNOLDS, *Am.* **44**, 320).

Äthoxymethylen-cyanessigsäure-äthylester, β-Äthoxy-α-cyan-acrylsäure-äthylester $C_8H_{11}O_3N$ = $C_2H_5 \cdot O \cdot CH:C(CN) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ *(S. 470)*. Gibt mit Thioharnstoff und Natrium in absol. Alkohol 2-Mercapto-4-amino-pyrimidin-carbonsäure-(5)-äthylester (JOHNSON, AMBLER, *Am. Soc.* **33**, 981).

Äthoxymethylen-malonsäuredinitril $C_6H_6ON_2$ = $C_2H_5 \cdot O \cdot CH:C(CN)_2$. *B.* Beim Erhitzen von Orthoameisensäureäthylester mit Malonitril und Acetanhydrid (PASSALACQUA, *G.* **43** II, 566). — Prismen (aus Alkohol). F: 67°. Kp_{15}: 156—157°. Löslich in Wasser, Benzol, Alkohol, Äther, schwer löslich in Petroläther und Ligroin. — Gibt mit konz. Ammoniak Aminomethylen-malonsäuredinitril (Syst. No. 292); reagiert entsprechend mit Harnstoff, Acetamid, p-Toluidin und Phenylhydrazin.

2. Oxycarbonsäuren $C_5H_6O_5$.

1. ***2-Oxy-propen-(1)-dicarbonsäure-(1.3), β-Oxy-glutaconsäure*** $C_5H_6O_5$ = $HO_2C \cdot CH:C(OH) \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ ist desmotrop mit Aceton-$\alpha.\alpha'$-dicarbonsäure, Syst. No. 292.

β-Äthoxy-glutaconsäurediäthylester $C_{11}H_{18}O_5$ = $C_2H_5 \cdot O_2C \cdot CH:C(O \cdot C_2H_5) \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ *(S. 470)*. Liefert bei der Reduktion mit Natriumamalgam in verd. Alkohol β-Oxy-glutarsäure (DAKIN, *Biochem. J.* **13**, 415). Gibt mit Isoamylnitrit und alkoh. Salzsäure 4-Oxy-isoxazol-dicarbonsäure-(3.5)-diäthylester $\begin{array}{c} C_2H_5 \cdot O_2C \cdot C \cdot C(OH):C \cdot CO_2 \cdot C_2H_5 \\ N \text{———} O \end{array}$ (Syst. No. 4329).

2. ***2-Oxy-propen-(1)-dicarbonsäure-(1.1), [α-Oxy-äthyliden]-malonsäure*** $C_5H_6O_5$ = $CH_3 \cdot C(OH):C(CO_2H)_2$ ist desmotrop mit Acetylmalonsäure, Syst. No. 292.

2-Acetoxy-propen-(1)-dicarbonsäure-(1.1)-diäthylester, Acetat der Enolform des Acetylmalonsäure-diäthylesters $C_{11}H_{16}O_6$ = $CH_3 \cdot CO \cdot O \cdot C(CH_3):C(CO_2 \cdot C_2H_5)_2$. Ist die von MICHAEL (*J. pr.* [2] **37**, 475) als Diacetylmalonsäurediäthylester $(CH_3 \cdot CO)_2C(CO_2 \cdot C_2H_5)_2$ *(Hptw. Bd. III, S. 838)* formulierte Verbindung. Zur Konstitution vgl. v. AUWERS, AUFFENBERG, *B.* **50**, 929. — *B.* Durch Einw. von Acetylchlorid auf Natrium-acetylmalonsäurediäthylester in Äther oder auf Acetylmalonsäurediäthylester in Pyridin (v. AU., AUFF., *B.* **50**, 943). — Kp_{15}: 154—156°; zwei Präparate zeigen: $D_4^{17,8}$: 1,1171; $n_\alpha^{17,7}$: 1,44847; $n_D^{17,7}$: 1,451; $n_\beta^{17,7}$: 1,45912; $n_\gamma^{17,7}$: 1,46562 und $D_4^{14,95}$: 1,1161; $n_\alpha^{14,95}$: 1,44877; $n_D^{14,95}$: 1,451; $n_\beta^{14,95}$: 1,45925; $n_\gamma^{14,95}$: 1,46581 (v. AU., AUFF.). — Reaktion mit Semicarbazid: MICHAEL, *Am. Soc.* **41**, 423.

2-Propionyloxy-propen-(1)-dicarbonsäure-(1.1)-diäthylester, Propionat der Enolform des Acetylmalonsäurediäthylesters $C_{12}H_{18}O_6$ = $CH_3 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot O \cdot C(CH_3):C(CO_2 \cdot C_2H_5)_2$. *B.* Durch Einw. von Propionylchlorid auf Natrium-acetylmalonsäurediäthylester in Äther oder auf Acetylmalonsäurediäthylester in Pyridin (v. AUWERS, AUFFENBERG, *B.* **50**, 944). — Angenehm riechendes Öl. Kp_{10}: 154—155°; Kp_{22}: 166,5—168°. $D_4^{18,6}$: 1,0984. $n_\alpha^{18,6}$: 1,44918; $n_D^{18,6}$: 1,452; $n_\beta^{18,6}$: 1,45967; $n_\gamma^{18,6}$: 1,46627. — Liefert mit Phenylhydrazin in kaltem Äther Propionylphenylhydrazin und wenig Acetylphenylhydrazin.

O-Carbäthoxy-[α-oxy-äthyliden-malonsäurediäthylester], Carbäthoxyderivat der Enolform des Acetylmalonsäurediäthylesters $C_{12}H_{18}O_7$ = $C_2H_5 \cdot O \cdot CO \cdot O \cdot C(CH_3):C(CO_2 \cdot C_2H_5)_2$. *B.* Durch Einw. von Chlorameisensäureäthylester auf die Natriumverbindung des Acetylmalonsäurediäthylesters in Äther oder auf ein Gemisch von Acetylmalonsäurediäthylester und Pyridin (v. AUWERS, AUFFENBERG, *B.* **51**, 1101). — Kp_{12}: 166°. $D_4^{15,1}$: 1,1322; $D_4^{13,4}$: 1,1330. $n_\alpha^{15,1}$: 1,44787; $n_D^{15,1}$: 1,451; $n_\beta^{15,1}$: 1,45802; $n_\gamma^{15,1}$: 1,46436; $n_\alpha^{13,4}$: 1,44821; $n_D^{13,4}$: 1,451; $n_\beta^{13,4}$: 1,45835; $n_\gamma^{13,4}$: 1,46441.

3. **2-Oxy-buten-(1)-dicarbonsäure-(1.1), [α-Oxy-propyliden]-malonsäure** $C_6H_8O_5$ = $CH_3 \cdot CH_2 \cdot C(OH):C(CO_2H)_2$ ist desmotrop mit Propionylmalonsäure, Syst. No. 292.

2-Acetoxy-buten-(1)-dicarbonsäure-(1.1)-diäthylester, Acetat der Enolform des Propionylmalonsäurediäthylesters $C_{12}H_{18}O_6$ = $CH_3 \cdot CO \cdot O \cdot C(C_2H_5):C(CO_2 \cdot C_2H_5)_2$. *B.* Aus Propionylmalonsäurediäthylester durch Umsetzung mit Natrium in Äther und Behandlung des Salzes mit Acetylchlorid (v. AUWERS, AUFFENBERG, *B.* **50**, 946). — Kp_{12}: 152—153°. $D_4^{16,7}$: 1,0983. $n_\alpha^{16,7}$: 1,44937; $n_D^{16,7}$: 1,452; $n_\beta^{16,7}$: 1,45972; $n_\gamma^{16,7}$: 1,46611. — Liefert mit Phenylhydrazin in kaltem Äther Acetylphenylhydrazin und wenig Propionylphenylhydrazin.

2-Propionyloxy-buten-(1)-dicarbonsäure-(1.1)-diäthylester, Propionat der Enolform des Propionylmalonsäurediäthylesters $C_{13}H_{20}O_6$ = $CH_3 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot O \cdot C(C_2H_5):C(CO_2 \cdot C_2H_5)_2$. *B.* Neben Propionylmalonsäurediäthylester aus Natrium-malonester und Propionylchlorid in Äther (v. AUWERS, AUFFENBERG, *B.* **50**, 945). — Kp_{14}: 160—161°. $D_4^{19,0}$: 1,0791. $n_\alpha^{19,1}$: 1,44843; $n_D^{19,1}$: 1,451; $n_\beta^{19,1}$: 1,45868; $n_\gamma^{19,1}$: 1,46488. — Liefert mit Phenylhydrazin in kaltem Äther Propionylphenylhydrazin.

4. **3-Oxy-2-methyl-buten-(1)-dicarbonsäure-(1.4)** $C_7H_{10}O_5$ = $HO_2C \cdot CH:C(CH_3) \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. *B.* Die zugehörige γ-Lactonsäure, 5-Oxo-3-methyl-2.5-dihydro-furan-essigsäure-(2) (Syst. No. 2619), entsteht durch Einw. von konzentrierter oder rauchender Schwefelsäure auf 3-Nitro-4-oxy-toluol (PAULY, GILMOUR, WILL, *A.* **403**, 119, 138; P., W., *A.* **416**, 6; vgl. SCHULTZ, LOEW, *B.* **42**, 577).

5. **6-Oxy-hepten-(1)-dicarbonsäure-(4.4), Allyl-[β-oxy-propyl]-malonsäure** $C_9H_{14}O_5$ = $CH_3 \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot C(CO_2H)_2 \cdot CH_2 \cdot CH:CH_2$. *B.* Aus dem Thioureid der zugehörigen Lactonsäure (Syst. No. 2619) mit 50%iger Kalilauge bei 130—150° (JOHNSON, HILL, *Am.* **45**, 367). — Prismen. F: 120—122° (Zers.). Sehr leicht löslich in Alkohol und heißem Benzol, unlöslich in kaltem Wasser. — $Ag_2C_9H_{12}O_5$.

4. Oxy-carbonsäuren mit 6 Sauerstoffatomen.

a) Oxy-carbonsäuren $C_nH_{2n}O_6$.

1. 1.2.3.4-Tetraoxy-butan-carbonsäuren-(1), α.β.γ.δ-Tetraoxy-n-valeriansäuren, normale Pentonsäuren $C_5H_{10}O_6$ = HO·CH$_2$·CH(OH)·CH(OH)·CH(OH)·CO$_2$H.

a) ***Ribonsäuren*** $C_5H_{10}O_6$ =

I. HO·CH$_2$·C(H)(OH)—C(H)(OH)—C(H)(OH)·CO$_2$H (H H H oben; OH OH OH unten) und II. HO·CH$_2$·C(OH)(H)—C(OH)(H)—C(OH)(H)·CO$_2$H (OH OH OH oben; H H H unten).

α) ***d-Ribonsäure*** (Konfiguration entsprechend Formel I). *B.* Aus d-Ribose und Brom in Wasser (LEVENE, JACOBS, *B.* **44**, 752). Aus d-Arabonsäure durch Erhitzen mit Pyridin (LE., J.; VAN EKENSTEIN, BLANKSMA, *C.* **1913** II, 1562). Aus d-Phosphoribonsäure (s. u.) durch Hydrolyse mit Ammoniumacetat-Lösung bei 130° (LE., J.). Aus dem Nitrat des Cytidins (Syst. No. 4818) beim Kochen mit 10%iger Bromwasserstoffsäure und Brom (LE., LA FORGE, *B.* **45**, 615). — Wird durch Natriumamalgam zu d-Ribose reduziert (VAN E., B.). Wandelt sich in saurer Lösung in d-Ribonsäurelacton (Syst. No. 2548) um (LE., J.; VAN E., B.). Enddrehung einer durch Auflösen von 0,15 g Cadmiumsalz in 1,5 g 1 n-Schwefelsäure erhaltenen sauren Lösung: $[\alpha]_D^{20}$: +8,42° (LE., LA F.); Drehung einer durch Auflösen von 5 g Lacton in 100 cm³ Wasser erhaltenen Lösung: $[\alpha]_D$: +18,4° (VAN E., B.). — Cd($C_5H_9O_6$)$_2$. Krystalle (aus Wasser) (LE., J.; LE., LA F.).

d-Phosphoribonsäure $C_5H_{11}O_9P$ = H$_2$O$_3$P·O·CH$_2$·[CH(OH)]$_3$·CO$_2$H. *B.* Aus d-Ribosephosphorsäure durch Einw. von Salpetersäure (D: 1,2) bei 40° oder von Bromwasser und Calciumacetat bei Zimmertemperatur (LEVENE, JACOBS, *B.* **44**, 749). — α_D^{20}: —0,60° (Anfangsdrehung) bezw. —0,08° (Enddrehung nach 24 Stdn.) (0,25 g in 5 cm³ 1 n-Salzsäure gelöst; l = 10 cm). — Gibt mit Ammoniumacetat-Lösung bei 130° d-Ribonsäure. — Ca$_3$($C_5H_8O_9P$)$_2$. Mikroskopische kugelige Aggregate. Ziemlich löslich in kaltem, schwer in heißem Wasser. Zieht aus der Luft CO$_2$ an.

β) ***l-Ribonsäure*** (Konfiguration entsprechend Formel II).

l-Ribonsäureamid $C_5H_{11}O_5N$ = HO·CH$_2$·[CH(OH)]$_3$·CO·NH$_2$. *B.* Beim Einleiten von NH$_3$ in eine absol.-alkoh. Lösung des l-Ribonsäurelactons (WEERMAN, *R.* **37**, 38; HUDSON, KOMATSU, *Am. Soc.* **41**, 1147). — Platten (aus 90%igem Alkohol). F: 136—137° (W.), 137° bis 138° (H., K.). Leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol (W.). $[\alpha]_D^{14}$: —15,7° (in Wasser; p = 11) (W.); $[\alpha]_D^{20}$: —16,4° (in Wasser; p = 3,4) (H., K.). — Geht in wäßr. Lösung allmählich unter Rückgang der Drehung in eine bei 141—142° (Zers.) schmelzende Substanz über (W.).

b) ***Arabonsäuren*** $C_5H_{10}O_6$ =

I. HO·CH$_2$·C(H)(OH)—C(H)(OH)—C(OH)(H)·CO$_2$H (H H OH oben; OH OH H unten) und II. HO·CH$_2$·C(OH)(H)—C(OH)(H)—C(H)(OH)·CO$_2$H (OH OH H oben; H H OH unten).

α) ***Rechtsdrehende Arabonsäure, d-Arabonsäure*** (Konfiguration entsprechend Formel I) (S. 473). *B.* Neben anderen Produkten bei der Oxydation von d-Glucose mit Luft oder H$_2$O$_2$ oder von d-Fructose mit H$_2$O$_2$ in alkal. Lösung (GLATTFELD, *Am.* **50**, 139, 143, 154; vgl. SPOEHR, *Am.* **43**, 235; NEF, *A.* **403**, 205, 217). — Gibt mit Salpetersäure (D: 1,2) d-Trioxyglutarsäure (SP.). Geht beim Erwärmen mit Pyridin in d-Ribonsäure über (LEVENE, JACOBS, *B.* **44**, 752; VAN EKENSTEIN, BLANKSMA, *C.* **1913** II, 1562). — Ca($C_5H_9O_6$)$_2$ + 5H$_2$O. $[\alpha]_D^{20}$: —2,57° (in Wasser; p = 4) (G., *Am.* **50**, 145; vgl. SP., *Am.* **43**, 241). — Cinchoninsalz. Nadeln (aus absol. Alkohol). F: 178—180°; $[\alpha]_D^{20}$: +120,3° (p = 4 in Wasser) (G., *Am.* **50**, 145). — Chininsalz. Krystalle (aus Alkohol). F: 172—173°; $[\alpha]_D^{20}$: —106,2° (p = 3,9 in Wasser) (G., *Am.* **50**, 146). — Brucinsalz. Krystallwasserhaltige Platten (aus verd. Alkohol). F: 167—170°; $[\alpha]_D^{20}$: —26,33° (p = 4 in Wasser) (G., *Am.* **50**, 146; vgl. SP., *Am.* **43**, 239). — Strychninsalz. Nadeln (aus wäßr. Alkohol). Zersetzt sich bei 167° bis 170°; $[\alpha]_D^{20}$: —26,08° (in Wasser; p = 4,2) (G., *Am.* **50**, 146).

Triacetyl-d-arabonsäure (?) $C_{11}H_{16}O_9$ = (CH$_3$·CO$_2$)$_3$C$_4$H$_5$(OH)·CO$_2$H. *B.* Neben Triacetyl-d-arabinose bei der Einw. von Ozon auf Triacetylglucal in Eisessig (E. FISCHER, BERGMANN, SCHOTTE, *B.* **53**, 510, 522). — Nadeln oder Prismen (aus Benzol). Sintert bei 120°;

schmilzt bis 127° zu einem zähen Sirup. Leicht löslich in Alkohol, Aceton, Chloroform, ziemlich leicht in Wasser, schwer in Benzol, Äther, Petroläther. $[\alpha]_D^{17}$: +27,23° (in Alkohol; p = 11).

β) ***Linksdrehende Arabonsäure, l-Arabonsäure*** (Konfiguration entsprechend Formel II) *(S. 473)*. *B.* Neben anderen Produkten bei der Oxydation von l-Arabinose durch Wasserstoffperoxyd (NEF, *A.* **403**, 298) oder Kupferoxyd (N., HEDENBURG, GLATTFELD, *Am Soc.* **39**, 1644) in alkal. Lösung. Bei der Aufschließung von Rübenschnitzeln mit Calciumbisulfit (HAUERS, TOLLENS, *B.* **36**, 3321; BÖDDENER, TOLLENS, *B.* **43**, 1649). — Darstellung aus Kirschgummi durch Hydrolyse mit verd. Schwefelsäure und Behandlung der entstandenen Lösung von l-Arabinose mit Brom: NEUBERG, HIRSCHBERG, *Bio. Z.* **27**, 330. — Werden 1,9972 g l-arabonsaures Calcium in verd. Salzsäure zu 20 cm³ gelöst, so beträgt $[\alpha]_D$ (berechnet auf Lacton) nach 5 Minuten —10,82°, die Drehung wird nach 25 Minuten etwas geringer, steigt dann und wird nach 11—12 Tagen bei $[\alpha]_D$: —51,5° konstant; andererseits nimmt die Drehung einer Lösung von l-Arabonsäure-lacton (Syst. No. 2548) allmählich von ca. $[\alpha]_D$: —70° auf $[\alpha]_D$: —51,5° ab; dies ist also die Drehung des Gleichgewichtsgemisches Säure $\rightleftarrows$ Lacton + H_2O (B., T., *B.* **43**, 1647). — Das Calciumsalz gibt bei der Oxydation mit H_2O_2 in Gegenwart von Ferriacetat l-Erythrose, l-Erythronsäure und „Oxyarabonsäure" $C_5H_8O_6$ (S. 304) (NEU., HI., *Bio. Z.* **27**, 331; vgl. RUFF, *B.* **34**, 1362). — $Hg_2(C_5H_9O_6)_2 + Hg_2(OH)_2$. Gelbgrün oder gelb. Geht beim Trocknen über $CaCl_2$ in $Hg_2(C_5H_9O_6)_2 + Hg_2O$ über (B., T.). — $Hg(C_5H_9O_6)_2 + H_2O$. Krystalle. Leicht löslich in Wasser; zersetzt sich beim Kochen mit Wasser unter Abscheidung von Quecksilber (B., T.). — Brucinsalz. F: 160° (GLATTFELD, *Am.* **50**, 147). — Strychninsalz. F: 117° (lufttrocken) bezw. 164° (nach Trocknen über H_2SO_4 im Vakuum) (G.).

Methylester $C_6H_{12}O_6 = HO\cdot CH_2\cdot[CH(OH)]_3\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Aus l-Arabonsäurelacton und Methanol oder aus l-arabonsaurem Calcium, Methanol und konz. Schwefelsäure (BÖDDENER, TOLLENS, *B.* **43**, 1649). — Krystalle (aus Methanol). F: 143°. Die wäßr. Lösung zeigt anfangs schwache Linksdrehung, die mit der Zeit zunimmt (Übergang in l-Arabonsäurelacton).

Amid $C_5H_{11}O_5N = HO\cdot CH_2\cdot[CH(OH)]_3\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Beim Einleiten von trocknem NH_3 in eine absolut-alkoholische Lösung von l-Arabonsäurelacton (WEERMAN, *R.* **37**, 35; HUDSON, KOMATSU, *Am. Soc.* **41**, 1146). — Krystalle (aus Methanol oder 90%igem Alkohol). F: 132—133° (Zers.) (W.), 133—136° (H., K.). Sehr leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol, leichter in Methanol (W.). $[\alpha]_D^{14}$: +38,4° (p = 1,8 in Wasser) (W.); $[\alpha]_D^{20}$: +37,5° (c = 5 in Wasser) (H., K.). — Wird durch alkal. Natriumhypochloritlösung in l-Erythrose übergeführt (W.).

Hydrazid $C_5H_{12}O_5N_2 = HO\cdot CH_2\cdot[CH(OH)]_3\cdot CO\cdot NH\cdot NH_2$. *B.* Aus l-Arabonsäurelacton und Hydrazinhydrat in siedender alkoh. Lösung (WEERMAN, *R.* **37**, 64). — Krystalle. F: 138—139°. Leicht löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol. $[\alpha]_D^{15}$: +51,9° (in Wasser; p = 3,3).

c) ***l-Xylonsäure*** $C_5H_{10}O_6 = HO\cdot CH_2\cdot\underset{OH}{\overset{H}{C}}-\underset{H}{\overset{OH}{C}}-\underset{OH}{\overset{H}{C}}\cdot CO_2H$ *(S. 475)*. *B.* Neben anderen Verbindungen aus l-Xylose mit Kupferhydroxyd in alkal. Lösung (NEF, HEDENBURG, GLATTFELD, *Am. Soc.* **39**, 1650) oder aus d-Galaktose in alkal. Lösung mit Luft oder H_2O_2 (NEF, *A.* **403**, 220, 246, 294; vgl. SPOEHR, *Am.* **43**, 245). — Calciumsalz. $[\alpha]_D^{20}$: +11,5° (NEF, *A.* **403**, 252). — Cinchoninsalz $C_{19}H_{22}ON_2 + C_5H_{10}O_6$. Krystalle (aus Wasser oder Alkohol). F: 180° (Zers.); $[\alpha]_D^{17}$: +125° (c = 2 in Wasser) (NEUBERG, *B.* **35**, 1474). F: 170°; $[\alpha]_D^{20}$: +126,2° (p =4,2 in Wasser) (NEF, *A.* **403**, 254). — Morphinsalz $C_{17}H_{19}O_3N + C_5H_{10}O_6$. Nädelchen (aus absol. Alkohol beim Verdunsten). F: 153° (NEU., *B.* **35**, 1474). — Brucinsalz $C_{23}H_{26}O_4N_2 + C_5H_{10}O_6$. Krystalle. F: 172—174° (NEU., *B.* **35**, 1473), 176° (NEF, *A.* **403**, 254). Löslich in 27 Tln. siedendem Alkohol, schwer löslich in Wasser und kaltem Alkohol (NEU.). $[\alpha]_D^{20}$: —18,7° (p = 4,2 in Wasser) (NEF).

Amid $C_5H_{11}O_5N = HO\cdot CH_2\cdot[CH(OH)]_3\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Aus l-Xylonsäurelacton und NH_3 in absol. Alkohol (WEERMAN, *R.* **37**, 40). — Platten. F: 81—82°. Leicht löslich in Wasser, ziemlich schwer in Alkohol. $[\alpha]_D^{18}$: +44,5° (p = 9,1 in Wasser) (Anfangsdrehung) bezw. +23,8° (nach 24 Tagen).

d) ***d-Lyxonsäure*** $C_5H_{10}O_6 = HO\cdot CH_2\cdot\underset{OH}{\overset{H}{C}}-\underset{H}{\overset{OH}{C}}-\underset{H}{\overset{OH}{C}}\cdot CO_2H$ *(S. 476)*. *B.* Neben anderen Verbindungen aus l-Xylose in alkal. Lösung bei Einw. von Kupferhydroxyd (NEF, HEDENBURG, GLATTFELD, *Am. Soc.* **39**, 1651) sowie aus d-Galaktose in alkal. Lösung durch Einw

von Luft (NEF, *A.* **403**, 220, 247), H_2O_2 (N., *A.* **403**, 291, 296; vgl. a. SPOEHR, *Am.* **43**, 245) oder Kupferhydroxyd (N., *A.* **403**, 282). — Chininsalz. Nadeln (aus Alkohol). F: 169°; $[\alpha]_D^{20}$: —109,8° (p = 3,9 in Wasser) (NEF, *A.* **403**, 250; vgl. N., *A.* **376**, 55 Anm.). — Brucinsalz. Prismen oder Platten (aus Alkohol); F: 174—176° (korr.); löslich in ca. 40 Tln. siedendem Alkohol, leicht löslich in Wasser (E. FISCHER, BROMBERG, *B.* **29**, 583). Krystallwasserhaltige Nadeln (aus verd. Alkohol); F: 168—170°; $[\alpha]_D^{20}$: —27,57° (p = 4 in Wasser) (NEF, *A.* **403**, 249).

2. Oxycarbonsäuren $C_6H_{12}O_6$.

1. ***1.2.3.4-Tetraoxy-pentan-carbonsäuren-(1), α.β.γ.δ-Tetraoxy-n-capronsäuren, normale Methylpentonsäuren*** $C_6H_{12}O_6 = CH_3\cdot[CH(OH)]_4\cdot CO_2H$.

a) ***Rhamnonsäure*** $C_6H_{12}O_6 = CH_3\cdot\overset{OH}{\underset{H}{C}}-\overset{OH}{\underset{H}{C}}-\overset{H}{\underset{OH}{C}}-\overset{H}{\underset{OH}{C}}\cdot CO_2H$ (*S. 476*). Cadmiumsalz. Amorph (KILIANI, *B.* **46**, 670 Anm. 3). — Chininsalz. Wasserfreie Nadeln. F: 180—181°; ziemlich schwer löslich in Wasser und Alkohol (K.). — Brucinsalz $C_{23}H_{26}O_4N_2 + C_6H_{12}O_6 + 7H_2O$. Prismen. F: 120—126° (K.; vgl. E. FISCHER, HERBORN, *B.* **29**, 1962). Löslich in 3 Tln. siedendem Alkohol (F., H.).

b) ***Isorhodeonsäure, d-Isorhamnonsäure*** $C_6H_{12}O_6 = CH_3\cdot\overset{H}{\underset{OH}{C}}-\overset{H}{\underset{OH}{C}}-\overset{OH}{\underset{H}{C}}-\overset{H}{\underset{OH}{C}}\cdot CO_2H$ (*S. 477*). Zur Bildung aus Isorhodeose und Brom vgl. VOTOČEK, KRAUZ, *B.* **44**, 3287; E. FISCHER, ZACH, *B.* **45**, 3772. — Sirup. — Geht durch mehrmaliges Eindampfen der Lösung in absol. Alkohol in das leicht krystallisierende Lacton (Syst. No. 2548) über (F., Z.). Bei der Oxydation des Calciumsalzes mit H_2O_2 in Gegenwart von Ferriacetat entsteht eine Methyltetrose (Ergw. Bd. I, S. 432) (V., K.). — Brucinsalz $C_{23}H_{26}O_4N_2 + C_6H_{12}O_6$ (bei 100°). Nadeln. F: ca. 167° (korr.); sehr leicht löslich in Wasser (E. FISCHER, HERBORN, *B.* **29**, 1964).

c) ***Fuconsäure und Rhodeonsäure*** $C_6H_{12}O_6$ =

$$\text{I. } CH_3\cdot CH(OH)\cdot\overset{H}{\underset{OH}{C}}-\overset{H}{\underset{OH}{C}}-\overset{OH}{\underset{H}{C}}\cdot CO_2H \quad \text{und} \quad \text{II. } CH_3\cdot CH(OH)\cdot\overset{OH}{\underset{H}{C}}-\overset{OH}{\underset{H}{C}}-\overset{H}{\underset{OH}{C}}\cdot CO_2H$$ [1]).

α) ***Fuconsäure*** (Konfiguration entsprechend Formel I) (*S. 477*). Das Lacton (Syst. No. 2548) liefert mit Pyridin und Wasser bei 145—150° Epifuconsäure (VOTOČEK, ČERVENÝ, *B.* **48**, 659).

Tetraacetylfuconsäurenitril $C_{14}H_{19}O_8N = CH_3\cdot[CH\cdot O\cdot CO\cdot CH_3]_4\cdot CN$. *B.* Beim Eintragen von Fucoseoxim in ein siedendes Gemisch von Essigsäureanhydrid und Natriumacetat (VOTOČEK, *B.* **50**, 39; *C.* **1919** III, 812). — Krystalle (aus 70%igem Alkohol). F: 177° bis 178°.

β) ***Rhodeonsäure*** (Konfiguration entsprechend Formel II) (*S. 477*). Gibt beim Erhitzen mit Pyridin und Wasser auf 150—160° Epirhodeonsäure (VOTOČEK, KRAUZ, *B.* **44**, 363). — Bariumsalz. 100 cm^3 bei 15° gesättigter wäßriger Lösung enthalten 0,5537 g.

Tetraacetylrhodeonsäurenitril $C_{14}H_{19}O_8N = CH_3\cdot[CH\cdot O\cdot CO\cdot CH_3]_4\cdot CN$. *B.* Beim Eintragen von Rhodeoseoxim in ein siedendes Gemisch von Essigsäureanhydrid und Natriumacetat (VOTOČEK, *B.* **50**, 37; *C.* **1919** III, 812). — Nadeln (aus 70%igem Alkohol). F: 177—178°. Schwer löslich in Wasser, leichter in Alkohol. — Spaltet beim Erhitzen mit 20%iger Kalilauge Blausäure ab. Gibt mit ammoniakalischer Silberlösung Rhodeotetrosebis-acetamid (Ergw. Bd. II, S. 82).

d) ***Epifuconsäure und Epirhodeonsäure*** $C_6H_{12}O_6$ =

$$\text{I. } CH_3\cdot CH(OH)\cdot\overset{H}{\underset{OH}{C}}-\overset{H}{\underset{OH}{C}}-\overset{H}{\underset{OH}{C}}\cdot CO_2H \quad \text{und} \quad \text{II. } CH_3\cdot CH(OH)\cdot\overset{OH}{\underset{H}{C}}-\overset{OH}{\underset{H}{C}}-\overset{OH}{\underset{H}{C}}\cdot CO_2H.$$

[1]) Zur Konfiguration vgl. Ergw. Bd. I, S. 441 Anm.; ferner FREUDENBERG, RASCHIG, *B.* **60**, 1633; **62**, 373.

α) ***Epifuconsäure*** (Konfiguration entsprechend Formel I). *B.* Beim Erhitzen von Fuconsäurelacton mit Pyridin und Wasser auf 145—150° (VOTOČEK, ČERVENÝ, *B.* **48**, 659). — Beim Eindampfen der wäßr. Lösung entsteht das Lacton (Syst. No. 2548). — Das Bariumsalz bildet feine Nädelchen.

β) ***Epirhodeonsäure*** (Konfiguration entsprechend Formel II). *B.* Beim Erhitzen von Rhodeonsäure mit Pyridin und Wasser auf 150—160° (VOTOČEK, KRAUZ, *B.* **44**, 363). — Sirup. — Geht beim Aufbewahren über H_2SO_4 in das Lacton (Syst. No. 2548) über. — $Ba(C_6H_{11}O_6)_2 + 1^1/_2 H_2O$. Krystalle. In 100 cm³ der bei 15° gesättigten wäßrigen Lösung sind 1,162 g enthalten.

2. ***1.3.4.5-Tetraoxy-pentan-carbonsäuren-(1), α.γ.δ.ε-Tetraoxy-n-capronsäuren*** $C_6H_{12}O_6$ = HO·CH₂·CH(OH)·CH(OH)·CH₂·CH(OH)·CO₂H *(vgl. S. 477)*. Stereochemisches: HILL, *Am. Soc.* **40**, 764.

a) ***α-d-Dextrometasaccharinsäure*** $C_6H_{12}O_6$ = HO·CH₂·CH(OH)·CH(OH)·CH₂·CH(OH)·CO₂H. *B.* Neben anderen Verbindungen bei der Einw. von 8n-Natronlauge auf d-Glucose bei 100° (NEF, *A.* **376**, 89, 97). — Das Calciumsalz ist leicht löslich in kaltem Wasser. — Chininsalz. Nadeln (aus Alkohol). F: 135—140°. $[\alpha]_D^{20}$: —100,9° (in Wasser; p = 4). — Brucinsalz. Nadeln (aus Alkohol). F: 145—150°. $[\alpha]_D^{20}$: —23,14° (in Wasser; p = 4). Bildet mit dem Brucinsalz der β-d-Dextrometasaccharinsäure sehr beständige Mischkrystalle. — Strychninsalz. Krystallinisches Pulver (aus wäßr. Alkohol). F: 145° bis 147°. $[\alpha]_D^{20}$: —19,5° (in Wasser; p = 4). Leicht löslich in warmem Alkohol. Gibt mit dem Strychninsalz der β-d-Dextrometasaccharinsäure ein unzerlegbares Salzgemisch.

b) ***β-d-Dextrometasaccharinsäure*** $C_6H_{12}O_6$ = HO·CH₂·CH(OH)·CH(OH)·CH₂·CH(OH)·CO₂H. *B.* Neben anderen Verbindungen bei der Einw. von 8n-Natronlauge auf d-Glucose (NEF, *A.* **376**, 89, 95; vgl. a. UPSON, *Am.* **45**, 472). — $Ca(C_6H_{11}O_6)_2$. Nadeln (aus Wasser). Schwer löslich in kaltem Wasser. $[\alpha]_D^{20}$: —23,25° (in Wasser; p = 4). — Chininsalz. Nadeln (aus Alkohol). F: 150—155°. $[\alpha]_D^{20}$: —113,6° (in Wasser; p = 4). Sehr leicht löslich in heißem Alkohol. — Brucinsalz. Tafeln oder Nadeln (aus Alkohol). Schmilzt gegen 130°; zersetzt sich gegen 150°. $[\alpha]_D^{20}$: —33,14° (in Wasser; p = 4). — Strychninsalz. Krusten (aus Alkohol). Zersetzt sich gegen 180—190°. $[\alpha]_D^{20}$: —30,79° (in Wasser; p = 4). Schwer löslich in siedendem absol. Alkohol.

c) ***α-d-Galaktometasaccharinsäure, Metasaccharinsäure*** $C_6H_{12}O_6$ = HO·CH₂·CH(OH)·CH(OH)·CH₂·CH(OH)·CO₂H *(S. 477)*. *B.* Neben anderen Verbindungen aus d-Galaktose bei der Einw. von 8n-Natronlauge bei 100° (NEF, *A.* **376**, 52, 72) oder von 1n-$Ba(OH)_2$-Lösung bei 60° (UPSON, *Am.* **45**, 459, 465). Das Calciumsalz läßt sich von dem bei der Einw. von Kalkwasser auf Milchzucker gleichzeitig entstehenden Calciumsalz der Metaisosaccharinsäure durch Auskochen mit Wasser trennen, wobei das Calciumsalz der Metasaccharinsäure in Lösung geht (KILIANI, *B.* **41**, 160; WEERMAN, *R.* **37**, 65). — Bariumsalz. $[\alpha]_D^{20}$: —27,4° (in Wasser; p = 3) (N., *A.* **376**, 74). — Chininsalz. Krystalle. F: 134—135° (KILIANI, LOEFFLER, *B.* **37**, 1202), 144° (NEF, *A.* **376**, 74). $[\alpha]_D^{20}$: —90,46° (in Wasser; p = 4) (N.); $[\alpha]_D$: —89,5° (in Wasser; c = 2) (K., L., MATTHES, *B.* **40**, 2999). Löslich in 6,9 Tln. kaltem und in weniger als ½ Tl. heißem Wasser, schwer löslich in Aceton (K., L.), löslich in 2,5 Tln. 50%igem Alkohol (K., L., M.). — Brucinsalz $C_{23}H_{26}O_4N_2 + C_6H_{12}O_6 + 3H_2O$. Krystalle. Wird im Vakuum wasserfrei; das vakuumtrockne Salze schmilzt bei 136° (KILIANI, EISENLOHR, *B.* **42**, 2609) bezw. bei 140° und zersetzt sich bei 150° (NEF, *A.* **376**, 73). $[\alpha]_D$: —12° (lufttrocknes Salz in Wasser; c = 4) (K., EI.); $[\alpha]_D^{20}$: —12,74° (vakuumtrocknes Salz in Wasser; p = 4) (N.). Bildet mit dem Brucinsalz der β-d-Galaktometasaccharinsäure sehr beständige Mischkrystalle (N.). — Strychninsalz. Nadeln (aus wäßr. Alkohol). Zersetzt sich bei 185—195°; $[\alpha]_D^{20}$: —8,41° (in Wasser; p = 4); sehr wenig löslich in siedendem absol. Alkohol (NEF, *A.* **376**, 74).

Metasaccharinsäurehydrazid $C_6H_{14}O_5N_2$ = HO·CH₂·CH(OH)·CH(OH)·CH₂·CH(OH)·CO·NH·NH₂. *B.* Aus dem Lacton (Syst. No. 2548) und Hydrazinhydrat in siedender alkoholischer Lösung (WEERMAN, *R.* **37**, 65). — Krystalle. F: 122—123°. Leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol. $[\alpha]_D^{11}$: +18,1° (in Wasser; p = 2). — Entwickelt bei Einw. von salpetriger Säure CO_2.

d) ***β-d-Galaktometasaccharinsäure*** $C_6H_{12}O_6$ = HO·CH₂·CH(OH)·CH(OH)·CH₂·CH(OH)·CO₂H. Wird von NEF (*A.* **376**, 53) als identisch mit Parasaccharinsäure HO·CH₂·CH₂·C(OH)(CO₂H)·CH(OH)·CH₂·OH (vgl. S. 168) aufgefaßt; vgl. dagegen KILIANI, *B.* **44**, 111. — *B.* Neben anderen Produkten aus d-Galaktose bei der Einw. von 8n-Natronlauge bei 100° (NEF, *A.* **376**, 52, 75) oder von 1n-$Ba(OH)_2$-Lösung bei 60° (UPSON, *Am.* **45**, 459). — $Ba(C_6H_{11}O_6)_2 + 4H_2O$. — $NaC_6H_{11}O_6$. $[\alpha]_D^{20}$: —3,83° (in Wasser; p = 4) (N., *A.* **376**, 77). — $Ba(C_6H_{11}O_6)_2 + 4H_2O$. $[\alpha]_D^{20}$: —1,27° (wasserfreies Salz in Wasser; p = 4) (N., *A.* **376**, 77). — Chininsalz. Nadeln (aus absol. Alkohol). F: 142°; $[\alpha]_D^{20}$: —104,1° (in Wasser; p = 4) (N., *A.* **376**, 77). — Brucin-

salz. Zersetzt sich bei 130—137°; $[\alpha]_D^{20}$: —25,2° bis —25,6° (N., *A.* **376**, 75). — Strychninsalz. Nadeln (aus 90%igem Alkohol). F: 125—130° (Zers.); $[\alpha]_D^{20}$: —23,48° (in Wasser; p = 4) (N., *A.* **376**, 76).

3. ***2.3.4.5-Tetraoxy-pentan-carbonsäure-(2), Glucosaccharinsäure, „Saccharinsäure"*** $C_6H_{12}O_6$ = HO·CH_2·CH(OH)·CH(OH)·C(CH_3)(OH)·CO_2H *(S. 478)*. Chininsalz. Krystalle. F: 140—142° (KILIANI, LOEFFLER, *B.* **37**, 1202), 152° (NEF, *A.* **376**, 100). $[\alpha]_D$: —102,6° (in Wasser; c = 1) (K., L., MATTHES, *B.* **40**, 2999). Löslich in 6,3 Tln. kaltem Wasser, leicht löslich in Alkohol, schwer in Aceton (K., L.). — Brucinsalz. Nadeln (aus 90%igem Alkohol). F: 152°; $[\alpha]_D^{20}$: —26,07° (in Wasser; p = 4) (N., *A.* **376**, 100).

4. ***1.2.4.5-Tetraoxy-pentan-carbonsäuren-(2)*** $C_6H_{12}O_6$ = HO·CH_2·CH(OH)·CH_2·C(CH_2·OH)(OH)·CO_2H.

a) ***Maltosaccharinsäure, „α-d-Isosaccharinsäure"*** $C_6H_{12}O_6$ = HO·CH_2·CH(OH)·CH_2·C(CH_2·OH)(OH)·CO_2H *(S. 479)*. *B.* Neben anderen Produkten aus d-Galaktose durch Einw. von 8n-Natronlauge bei 100° (NEF, *A.* **376**, 52, 56, 64) oder von 1 n-Ba(OH)$_2$-Lösung bei 60° (UPSON, *Am.* **45**, 459). — Chininsalz. Nadeln (aus Wasser). F: 191—192°; löslich in 21 Tln. heißem Wasser, in 330 Tln. kaltem Wasser, in mehr als 100 Tln. 50%igem kaltem Alkohol, sehr wenig löslich in Aceton (KILIANI, LOEFFLER, *B.* **37**, 1202). F: 202—204°; sehr wenig löslich in siedendem Alkohol (NEF, *A.* **376**, 71). $[\alpha]_D$: —118,2° (in Wasser; c = 0,5) (K., L., MATTHES, *B.* **40**, 2999). — Brucinsalz. Wasserhaltige Nadeln (aus 96%igem Alkohol) oder wasserfreie Nadeln (aus absol. Alkohol). F: 164° (wasserfrei); $[\alpha]_D^{20}$: —26,1° (wasserfreies Salz in Wasser; p = 4) (NEF, *A.* **376**, 71).

Isosaccharinsäureamid $C_6H_{13}O_5N$ = HO·CH_2·CH(OH)·CH_2·C(OH)(CH_2·OH)·CO·NH_2. *B.* In geringer Menge beim Erhitzen von Isosaccharin mit absolut-alkoholischem Ammoniak auf 100° (WEERMAN, *R.* **37**, 41). — Krystalle. F: 86—89° (Zers.). Leicht löslich in Wasser, löslich in Methanol. $[\alpha]_D^{16}$: —28° (in Wasser; p = 4); die Drehung geht im Lauf von 13 Tagen auf —7,1° zurück. — Spaltet leicht NH_3 ab.

b) ***„β-d-Isosaccharinsäure"*** $C_6H_{12}O_6$ = HO·CH_2·CH(OH)·CH_2·C(OH)(CH_2·OH)·CO_2H. *B.* Neben anderen Produkten aus d-Galaktose durch Einw. von 8n-Natronlauge bei 100° (NEF, *A.* **376**, 52). — Nur in Form des (nicht rein erhaltenen) Lactons (Syst. No. 2548) bekannt. — Brucinsalz. Nadeln. F: 200—210°; $[\alpha]_D^{20}$: —20° bis —21°; sehr wenig löslich in siedendem Alkohol (N., *A.* **376**, 56, 65). — Strychninsalz. Amorph. Leicht löslich in kaltem Alkohol (N., *A.* **376**, 65).

5. ***1.2.3.5-Tetraoxy-pentan-carbonsäure-(3), Parasaccharinsäure*** $C_6H_{12}O_6$ = HO·CH_2·CH_2·C(OH)(CO_2H)·CH(OH)·CH_2·OH *(S. 479)*. Nach KILIANI (*B.* **44**, 113) ist die früher von ihm beschriebene Parasaccharinsäure bezw. das zugehörige Lacton, Parasaccharin, ein Gemenge gewesen, während nach NEF (*A.* **376**, 53) die (jetzt als Gemenge erkannte) Parasaccharinsäure von KILIANI mit β-d-Galaktometasaccharinsäure identisch sein soll; das Parasaccharin von NEF (*A.* **357**, 307) war dl-α-Oxy-butyrolacton (N., *A.* **376**, 53). — Bei der Oxydation von parasaccharinsaurem Barium (KILIANI, LOEFFLER, *B.* **37**, 3614) oder Parasaccharin (K., *B.* **44**, 112 Anm. 3) mit konz. Salpetersäure entsteht nicht Oxycitronensäure HO_2C·CH_2·C(OH)(CO_2H)·CH(OH)·CO_2H (K., L.), sondern l-Weinsäure (K.). — Chininsalz. Krystalle (aus Alkohol durch Äther). F: 134—135°; löslich in 8 Tln. kaltem und in weniger als 1/2 Tl. heißem Wasser (KILIANI, LOEFFLER, *B.* **37**, 1202); $[\alpha]_D$: —105,7° (in Wasser; c = 3) (K., L., MATTHES, *B.* **40**, 2999). — Brucinsalz $C_{23}H_{26}O_4N_2 + C_6H_{12}O_6 + H_2O$. Krystalle (aus 85%igem Alkohol durch Äther). F: 137° (unter Abgabe des Krystallwassers) (KILIANI, EISENLOHR, *B.* **42**, 2609; vgl. indessen NEF, *A.* **376**, 73). $[\alpha]_D$: —27° (lufttrockne Substanz in Wasser; c = 6) (K., EI.).

6. ***Antiaronsäure*** $C_6H_{12}O_6$ *(S. 480)*. Chininsalz. Wasserfreie Nadeln. F: 180—181° (KILIANI, *B.* **46**, 670). — Brucinsalz $C_{23}H_{26}O_4N_2 + C_6H_{12}O_6 + 2H_2O$. Prismen. F: 118° bis 119° (K.).

3. **Digitalonsäure** $C_7H_{14}O_6$ (*S. 480*). Die von KILIANI (*B.* **38**, 3621) aufgestellte Konstitutionsformel ist unbegründet; Digitalonsäure ist als Methyläther einer Hexonsäure CH_3·O·C_5H_7(OH)$_3$·CO_2H aufzufassen [1]) (KILIANI, *B.* **49**, 709 Anm. 1). — Digitalonsäurelacton liefert bei der ZEISELschen Methoxylbestimmung 1 Mol Methyljodid. Die bei der Oxydation des Lactons mit HNO_3 entstehende Verbindung ist nicht α.β.β'-Trioxy-adipinsäure, sondern der Methyläther einer Trioxyglutarsäure.

---

[1]) Vgl. dazu nach dem Literatur-Schlußtermin des Ergänzungswerkes [1. I. 1920] KILIANI, *B.* **55**, 92.

4. 8.9.11.12-Tetraoxy-heptadecan-carbonsäure-(1), ϑ.ι.λ.μ-Tetraoxy-stearinsäure, Sativinsäure $C_{18}H_{36}O_6 = CH_3\cdot[CH_2]_4\cdot CH(OH)\cdot CH(OH)\cdot CH_2\cdot CH(OH)\cdot CH(OH)\cdot[CH_2]_7\cdot CO_2H$ (*S. 481*). F: 173—175° (KEIMATSU, *Ch. Z.* **35**, 840), 173° (MEYER, BEER, *M.* **33**, 322), 170° (MATTHES, RATH, *Ar.* **252**, 700). — Gibt mit NaOH, Wasser und $KClO_3$ bei 180—200° Azelainsäure, Capronsäure und Essigsäure (ECKERT, *M.* **38**, 6).

In der Literatur sind verschiedentlich Tetraoxystearinsäuren beschrieben, die niedrigere Schmelzpunkte aufweisen als Sativinsäure; vgl. a. *Hptw., S. 481, No. 3* und J. LEWKOWITSCH, Chemische Technologie u. Analyse der Öle, Fette u. Wachse, Bd. I [Braunschweig 1905], S. 140; A. GRÜN, Analyse der Fette und Wachse, Bd. I [Berlin 1925], S. 19, 27; nach GRÜN ist der Unterschied gegenüber Sativinsäure wahrscheinlich auf Stereoisomerie zurückzuführen. — *B.* Derartige Tetraoxystearinsäuren entstehen bei der Einw. von alkal. $KMnO_4$-Lösung auf die ungesättigten Fettsäuren des Sojabohnenöls (in beträchtlicher Menge, neben Sativinsäure) (KEIMATSU, *Ch. Z.* **35**, 840), des Kaffeebohnenöls (MEYER, ECKERT, *M.* **31**, 1243; MEY., BEER, *M.* **33**, 322), des Öls von Datura stramonium (MEY., B.), des Kapoköls (MATTHES, HOLTZ, *Ar.* **251**, 394), des Fetts aus den Blättern von Zygadenus intermedius (HEYL, HEPNER, *Am. Soc.* **35**, 803), des Hefefetts (NEVILLE, *Biochem. J.* **7**, 345). — Mikroskopische Nadeln (aus Wasser oder Alkohol) (MEY., B., *M.* **33**, 323; HEYL, HEP.). F: 152—153° (HEYL, HEP.), 156° (N.), 158—159° (K.), 160—161° (MA., Ho.), 162—163° (MEY., B.). Löslich in heißem Alkohol und Eisessig, in den meisten übrigen Lösungsmitteln unlöslich (N.).

b) Oxy-carbonsäuren $C_nH_{2n-2}O_6$.

1. 1.2-Dioxy-äthan-dicarbonsäuren-(1.2), α.α'-Dioxy-bernsteinsäuren, Weinsäuren $C_4H_6O_6$ = I. $HO_2C\cdot\overset{OH}{\underset{H}{C}}—\overset{H}{\underset{OH}{C}}\cdot CO_2H$ und II. $HO_2C\cdot\overset{H}{\underset{OH}{C}}—\overset{OH}{\underset{H}{C}}\cdot CO_2H$ und

III. $HO_2C\cdot\overset{OH}{\underset{H}{C}}—\overset{OH}{\underset{H}{C}}\cdot CO_2H$.

a) ***d*-Weinsäure, „Weinsäure“** $C_4H_6O_6 = HO_2C\cdot CH(OH)\cdot CH(OH)\cdot CO_2H$ (Konfiguration entsprechend Formel I) (*S. 481*).

Vorkommen, Bildung und Darstellung.

V. Im Saft des Zuckerahorns (v. LIPPMANN, *B.* **47**, 3095). Weinsäure kommt, entgegen früheren Angaben, in Kirschen, Erdbeeren, Johannisbeeren und Himbeeren nicht oder höchstens in Spuren vor (MUTTELET, *C.* **1910** I, 376); konnte auch in den Sennesblättern nicht wieder aufgefunden werden (TUTIN, *Soc.* **103**, 2013; vgl. auch WALLIS, *C.* **1913** I, 123). Über den Weinsäure-Gehalt der Weine vgl. KÖNIG, Chemie d. menschl. Nahrungs- und Genußmittel, Nachtrag B zu Bd. I [Berlin 1923], S. 832. — *B.* Beim Zusetzen von l-Äpfelsäure zu einer warmen wäßr. Lösung von dl-weinsaurem Kalium oder beim Umkrystallisieren von saurem dl-weinsaurem Kalium aus einer wäßr. Lösung von l-Äpfelsäure krystallisiert ein Gemisch von saurem d-weinsaurem und saurem dl-weinsaurem Kalium aus (MC KENZIE, *Soc.* **107**, 440). — Gewinnung von Weinsäure bezw. deren Salzen durch Ausziehen von weinsäurehaltigem Rohmaterial mit Lösungen von Aluminiumchlorid oder Aluminiumnitrat: FERMAUD, D. R. P. 247452; *C.* **1912** II, 162; *Frdl.* **10**, 89; mit Lösungen von Natriumbisulfit oder Natriumsulfit: VOGEL, D. R. P. 248163; *C.* **1912** II, 209; *Frdl.* **11**, 94; mit basischen und sauren Mitteln: Société CANTONI, CHAUTEMPS & Cie., DEGRANGE, D. R. P. 264005; *C.* **1913** II, 1178; *Frdl.* **11**, 95. Krystallisation nicht krystallisierbarer Weinsäure-mutterlaugen durch Ausfällung des die Krystallisation störenden Eisens mit $K_4[Fe(CN)_6]$: CARLES, *Bl.* [4] **7**, 326; vgl. a. *Bl.* [4] **7**, 585, 586.

Physikalische Eigenschaften.

Optisches Verhalten der Krystalle: BOLLAND, *M.* **31**, 407. Röntgenogramm: HAGA, JAEGER, *C.* **1916** II, 450. Spezifische Wärme zwischen +55° und +1,3°: 0,3605 cal/g, zwischen —191,2° und —78,9°: 0,1354 cal/g (EWALD, *Ann. Phys.* [4] **44**, 1226).

Die bei 25° gesättigte wäßr. Lösung ist 10,26 n (KNOX, RICHARDS, *Soc.* **115**, 519). Löslichkeit in Salzsäure, Schwefelsäure und Essigsäure verschiedener Konzentration bei 25°:

K., R. Löslichkeit in α.β-Dichlor-äthylen und Trichloräthylen bei 15°: 0,005% (WESTER, C. 1915 I, 248). Weinsäure erhöht die Löslichkeit von Borsäure in Wasser (HERZ, Z. anorg. Ch. 34, 206) ebenso stark wie Traubensäure (H., Z. anorg. Ch. 70, 72). Lösungsvermögen einer wäßr. Weinsäure-Lösung für $Mn(OH)_2$: TAMM, Ph. Ch. 74, 498. Verteilung zwischen Wasser und Äther bei 15° und 27°: PINNOW, Fr. 54, 329; bei 20°: BERTHELOT, JUNGFLEISCH, A. ch. [4] 26, 405. — Kryoskopisches Verhalten in Wasser: KENDALL, BOOGE, ANDREWS, Am. Soc. 39, 2318; in Wasser und Eisessig: BRUHAT, Ann. Physique [9] 3, 481, 483. Kryoskopisches Verhalten von Weinsäure-MoO_3-Wasser-Gemischen: MAZZUCCHELLI, RANUCCI, G. 44 II, 118. Einfluß auf die Krystallisationsgeschwindigkeit des Wassers: WALTON, BRANN, Am. Soc. 38, 320; BRANN, Am. Soc. 40, 1177. Dampfdruck gesättigter wäßriger Lösungen zwischen 22,7° und 46,31°: SPERANSKI, Ph. Ch. 70, 522. — Viscosität von d-Weinsäure und einem Gemisch von d-Weinsäure mit dl-Weinsäure in Wasser: DUNSTAN, THOLE, Soc. 97, 1256. Diffusionsgeschwindigkeit in Wasser und Methanol bei 15°: THOVERT, C. r. 150, 270; Ann. Physique [9] 2, 418. Oberflächenspannung 0,5 n-wäßr. Lösungen bei 0°, 20° und 30°: MORGAN, MC KIRAHAN, Am. Soc. 35, 1763. Oberflächenspannung wäßr. Lösungen und ihre Beeinflussung durch NaCl, KCl und $CaCl_2$: SREBNITZKI, C. 1912 II, 569. Capillarer Aufstieg der wäßr. Lösungen in Filtrierpapier: SKRAUP, M. 30, 788. — Dichte und Brechungsvermögen eines Gemisches von Weinsäure mit MoO_3 und Wasser: RIMBACH, WINTGEN, Ph. Ch. 74, 248.

Weinsäure zeigt weder in reiner wäßr. Lösung noch in wäßr. Borsäure-Lösung Mutarotation (BRUHAT, A. ch. [9] 3, 124). $[\alpha]_D^{17}$: +12,97° (c = 7,585), +14,15° (c = 3,792), +16,14° (c = 1,796), +16,59° (c = 0,758 in Wasser) (YVON, C. 1910 I, 1544). $[\alpha]_D^{14}$: +11,58°, $[\alpha]_D^{30}$: +14,34°, $[\alpha]_D^{80}$: +16,83° (p = 16,7 in Wasser); $[\alpha]_D^{16,5}$: +6,89°, $[\alpha]_D^{18}$: +10,83° (p = 50 in Wasser) (CLOUGH, Soc. 105, 57). $[\alpha]_{5461}^{15}$: +2,6° (in Methanol; c = 10) (CLOUGH, Soc. 113, 531). Das Drehungsvermögen einer alkoh. Lösung wird durch Kochen erhöht (ERLENMEYER, Bio. Z. 63, 390). Beeinflussung der optischen Drehung von Weinsäure in wäßr. Lösung durch NaCl, NaBr, NaI, $BaCl_2$ und $BaBr_2$: CL., Soc. 105, 57; in methylalkoholischer Lösung durch NaBr: CL., Soc. 113, 531; in wäßr. Lösung durch alkal. Lösungen von $UO_2(NO_3)_2$, $CoSO_4$, $NiSO_4$, $Al(NO_3)_3$ und $Fe(NO_3)_3$: GROSSMANN, LOEB, Ph. Ch. 72, 94; durch HCl, HNO_3, H_3BO_3 und $CH_3 \cdot CO_2H$: GR., WRESCHNER, J. pr. [2] 96, 131; durch H_2SO_4: ASCHER, vgl. GR., WR. J. pr. [2] 96, 136. Optische Drehung von Weinsäure-MoO_3-Gemischen in wäßr. Lösung: MAZZUCCHELLI, R. A. L. [5] 19 II, 444; M., RANUCCI, SABATINI, G. 43 II, 29; in Gegenwart von HCl, Essigsäure, Natronlauge und Kalilauge: M., R. A. L. [5] 19 II, 440; M., R., S., G. 43 II, 44. Drehung der wäßr. Lösungen von Weinsäure in Gegenwart von Ammoniummolybdat oder Natriumphosphat bezw. von beiden Salzen: MADERNA, R. A. L. [5] 19 II, 131. Drehung von Weinsäure bei Zusatz von Salzen verschiedener Molybdänsäuren mit und ohne gleichzeitigen Zusatz von Salzsäure: MAZZUCCHELLI, R. A. L. [5] 19 II, 442; MAZZ., R., S., G. 43 II, 42. Drehung von Weinsäure-MoO_3-H_2O_2-Wasser-Gemischen, ihre Änderung mit der Zeit und Drehung von Weinsäure-Na_2WO_4-Gemischen: MAZZ., BORGHI, G. 40 II, 241, 258. Optische Drehung und Zirkulardichroismus von nickelhaltigen Tartratlösungen: BRUHAT, Ann. Physique [9] 3, 266. — Quantitative Messung der ultravioletten Absorption in Wasser und Alkohol: BIELECKI, HENRI, B. 46, 2599. Ultraviolettes Absorptionsspektrum in 1 n-wäßr. Lösung: WRIGHT, Soc. 105, 672. Absorptionsspektrum von Gemischen mit Uranylchlorid und Uranochlorid in wäßr. Lösung: MAZZUCCHELLI, PERRET, R. A. L. [5] 22 II, 447, 450. — Elektrische Leitfähigkeit in Wasser bei 35—65°: WIGHTMAN, JONES, Am. 48, 334; in absolutem und verdünntem Alkohol bei 25°: KAILAN, Ph. Ch. 89, 643; in wäßr. NaCl-Lösungen bei 25°: SSACHANOW, Ph. Ch. 87, 446; in Wasser und wäßr. Borsäure-Lösungen bei 25°: BÖESEKEN, R. 37, 181. Elektrische Leitfähigkeit von Weinsäure-Kaliumtartrat-Wasser-Gemischen und von Weinsäure-Kaliumtartrat-Wasser-Alkohol-Gemischen: PAUL, Z. El. Ch. 23, 72, 79. Änderung der elektrischen Leitfähigkeit bei allmählicher Neutralisation der wäßr. Lösung mit Ammoniak bei 25°: CALCAGNI, BERNARDINI, R. A. L. [5] 20 II, 310; G. 43 I, 9; mit Natronlauge bei 20°: THOMS, ZEHRFELD, B. 50, 1225; mit $Be(OH)_2$ bei 25°: CALCAGNI, R. A. L. [5] 21 II, 446; G. 43 I, 20. Weinsäure beeinflußt das Abscheidungspotential von Wismut nur wenig (RICHARDSON, Z. anorg. Ch. 84, 315). Zerstäubungs-Elektrizität von Weinsäure enthaltenden Gemischen: CHRISTIANSEN, Ann. Phys. [4] 40, 126, 135; 59, 96. Magnetische Susceptibilität von Gemischen mit Eisenhydroxyd: HAGEN, C. 1913 II, 1121.

Elektrolytische Dissoziationskonstante der ersten Stufe k_1 bei 25°: $1,02 \times 10^{-3}$ (BÖESEKEN, R. 37, 181); der zweiten Stufe k_2 bei 76°: $3,0—3,6 \times 10^{-5}$ (aus der Geschwindigkeit der Zuckerinversion in Gegenwart von Mononatriumtartrat berechnet) (PAUL, Z. El. Ch. 21, 552), bei 25°: $6,9 \times 10^{-5}$ (aus der Löslichkeit von CO_2 in wäßr. Lösungen von Seignettesalz berechnet) (DATTA, DHAR, Soc. 107, 826). Lösungsvermögen wäßr. Weinsäurelösungen für Metalltartrate: PAUL, Z. El. Ch. 21, 548. Ausflockung von SiO_2-Sol durch Weinsäure: HOLMES, J. phys. Chem. 22, 511. Geschwindigkeit der Rohrzucker-Inversion durch wäßrige und wäßrig-alkoholische Weinsäure-Lösungen in Gegenwart von Calciumtartrat: P., Z. El. Ch. 21, 550;

von Mononatriumtartrat: P., *Z. El. Ch.* **21**, 87; von Kaliumtartrat: P., *Z. El. Ch.* **23**, 72; von Calciumcarbonat: P., *Z. El. Ch.* **21**, 555; von Molybdänsäure: WINTGEN, *Z. anorg. Ch.* **74**, 286. — Beispiele für die Einw. von Weinsäure auf die Reaktionsgeschwindigkeit: BOSELLI, *C. r.* **152**, 374, 602; *J. Chim. phys.* **10**, 64; COLIN, SÉNÉCHAL, *C. r.* **153**, 282; MATHEWS, CURTIS, *J. phys. Chem.* **18**, 524.

S. 486, Z. 23 v. o. statt „Ph. Ch. **47**" *lies „Ph. Ch.* **49**".

Chemisches Verhalten.

{Trocknet man Weinsäure bei 100° ..... (DEGENER, *C.* **1897** II, 936}; vgl. dagegen VON DER HEIDE, SCHWENK, *Fr.* **51**, 441, Anm. 1; ENGLER, *Ch. Z.* **51**, 158). Die beim vorsichtigen Erhitzen der Weinsäure auf ihren Schmelzpunkt entstehende „Metaweinsäure" ist ein Gemisch von Weinsäure mit Anhydrisierungsprodukten (ZWIKKER, *R.* **35**, 254; vgl. a. BRUHAT, *A. ch.* [9] **3**, 121). Beim Erhitzen einer wäßr. Weinsäurelösung auf 175° im Rohr entstehen Brenztraubensäure und CO_2 (JAMES, JONES, *Soc.* **101**, 1165); besonders glatt erfolgt der Zerfall zu Brenztraubensäure beim Erhitzen von Weinsäure mit Glykolsäure (J. D. RIEDEL, D. R. P. 281902; *C.* **1915** I, 408; *Frdl.* **12**, 87). Verhalten von Dinatriumtartrat beim Erhitzen mit Wasser im Rohr auf 175°: JA., JO. Weinsäure wird in wäßr. Lösung durch ultraviolettes Licht bei 75° unter CO_2-Entwicklung zersetzt (EULER, RYD, *Bio. Z.* **51**, 103); die Acidität der Lösung nimmt hierbei ab (KAILAN, *M.* **34**, 1215). Die photochemische Zersetzung wird durch Uranylsalze, nicht dagegen durch $FeSO_4$ und $MnSO_4$ befördert (EU., R.; vgl. a. HATT, *Ph. Ch.* **92**, 552). Bei der Einw. von Sauerstoff auf wäßr. Weinsäurelösung im Sonnenlicht entstehen CO_2, Ameisensäure, sowie ein Gemisch, das mit Phenylhydrazin Glyoxalosazon und Glyoxalcarbonsäureosazon liefert (CIAMICIAN, SILBER, *B.* **46**, 1560; *R. A. L.* [5] **22** I, 542). Bei Gegenwart von $Fe(NH_4)_2(SO_4)_2$ wird Weinsäure in wäßr. Lösung durch Sauerstoff bei Zimmertemperatur schon im Dunkeln oxydiert; weinsaure Salze bleiben hierbei unverändert (WARBURG, *H.* **92**, 247; vgl. a. FENTON, *Soc.* **75**, 10). Im Sonnenlicht bei Luftzutritt und Gegenwart von $FeSO_4$ entsteht Acetaldehyd (NEUBERG, *Bio. Z.* **67**, 60). Seignettesalz liefert bei der Belichtung in wäßr. Lösung unter Luftzutritt in Gegenwart der Natriumsalze der 9.10-Dichlor-anthracen-disulfonsäure-(2.7) oder der Anthrachinon-disulfonsäure-(2.7) reduzierende Substanzen (N., GALAMBOS, *Bio. Z.* **61**, 326); außerdem entstehen, wie auch bei Verwendung von Eisen-, Uran- und Mangan-Salzen als Katalysatoren, Alkalicarbonate (N., G., *Bio. Z.* **61**, 328 Anm. 1; N., PETERSON, *Bio. Z.* **67**, 68; vgl. auch N., SCHEWKET, *Bio. Z.* **44**, 499). Bei Einw. von H_2O_2 auf Weinsäure in alkal. Lösung entsteht Ameisensäure (HEIMROD, LEVENE, *Bio. Z.* **29**, 56). Weinsäure liefert bei Oxydation mit Bromwasser im Sonnenlicht und nachfolgender Behandlung mit Phenylhydrazin Glyoxalcarbonsäureosazon (CIUSA, PIERGALLINI, *R. A. L.* [5] **23** I, 822; *G.* **45** I, 60); nach BENRATH (*A.* **382**, 228) entsteht bei der photochemischen Oxydation mit Brom Glyoxylsäure. Geschwindigkeit der Oxydation durch Bromwasser im Licht der Quecksilberlampe: BENRATH, *Ph. Ch.* **74**, 123. Ammoniakalische $AgNO_3$-Lösung oxydiert Ammoniumtartrat erst beim Kochen, Seignettesalz hingegen wird schon bei 50° in CO_2, Ameisensäure und Oxalsäure übergeführt (BEHREND, DREYER, *A.* **416**, 206). Ausbeute an CO_2, Ameisensäure und Oxalsäure bei der Oxydation von Seignettesalz mit Ag_2O in Natronlauge oder Ammoniak oder mit Ag_2CO_3 in Ammoniak: B., DR. Oxydation durch $HgCl_2$ bei Gegenwart von $KMnO_4$, $K_2S_2O_8$ und H_2O_2: DHAR, *Soc.* **111**, 696. Weinsäure reduziert Ceriammoniumnitrat-Lösungen; in salpetersaurer Lösung verläuft die Reaktion — bei Zimmertemperatur langsam, schneller beim Erwärmen — quantitativ unter Bildung von CO_2 und Ameisensäure (JOB, GOISSEDET, *C. r.* **152**, 266). Von den Bleioxyden wirkt nur PbO_2 auf wäßr. Kaliumtartratlösung oxydierend unter Entstehung von Bleicarbonat (KRAUSKOPF, *Am. Soc.* **33**, 943). Beim Erwärmen der wäßr. Lösung von Weinsäure mit MnO_2 entstehen Acetaldehyd und Kohlendioxyd (LEONCINI, *C.* **1910** I, 1655). Kinetik der Oxydation mit $KMnO_4$ in saurer und alkal. Lösung bei 25°: ORLOW, *Ph. Ch.* **80**, 292. Weinsäure wird in wäßr. Lösung durch $FeCl_3$ und Ferriammoniumsulfat im Sonnenlicht zu CO_2, Formaldehyd, Glyoxal, Glyoxalcarbonsäure und Glyoxylsäure oxydiert (BENRATH, *A.* **382**, 227; *J. pr.* [2] **96**, 194). Geschwindigkeit dieser Oxydation im ultravioletten Licht: B., *Ph. Ch.* **74**, 117, 121. Weinsäure liefert mit $Fe(NO_3)_3$ in verd. salpetersaurer Lösung bei der Belichtung mit Sonnenlicht oder ultraviolettem Licht CO_2 und Oxalsäure (B., *J. pr.* [2] **86**, 341). Mit Jod, rotem Phosphor und $ZnCl_2$ in siedendem Eisessig entsteht je nach der Menge des angewandten Phosphors Bernsteinsäure oder Fumarsäure (PHELPS, D. R. P. 254420; *C.* **1913** I, 345; *Frdl.* **11**, 99). Einw. von konz. Schwefelsäure bei 200°: MILBAUER, NĚMEC, *J. pr.* [2] **99**, 95.

Kinetik der Veresterung von Weinsäure durch absoluten und verdünnten Alkohol bei 25°: KAILAN, *Ph. Ch.* **89**, 652; von Weinsäure und Weinsäure-Bernsteinsäure-Gemischen durch absolute und verdünnte alkoholische Salzsäure bei 25°: K., *Ph. Ch.* **85**, 732; **88**, 78. Weinsäure gibt mit Dimethylsulfat und Natronlauge d-α-Oxy-α'-methoxy-bernsteinsäure (HAWORTH, *Soc.* **107**, 15). Über Bildung eines Acetals aus Weinsäure und Benzaldehyd

in siedendem Alkohol vgl. WEDEKIND, *B.* **47**, 3174; ERLENMEYER, *Bio. Z.* **68**, 357. Verhalten beim Schmelzen mit Zimtsäurechlorid: ERLENMEYER, HILGENDORFF, *Bio. Z.* **77**, 30. Reaktion von Weinsäure mit p-Nitro-phenylhydrazin: DAKIN, *Biochem. J.* **10**, 317.

Biochemisches Verhalten.

Weinsäure wird durch Pflanzenenzyme (Spinatbrei) in Gegenwart von Sauerstoff oder CO_2 erheblich angegriffen, dabei teilweise in eine durch Emulsin wieder zu Weinsäure aufspaltbare Verbindung übergeführt (CIAMICIAN, RAVENNA, *R. A. L.* [5] **27** II, 296; *G.* **47** II, 126; **48** I, 286; *A. ch.* [9] **12**, 10). Zersetzung von Weinsäure bezw. Tartraten durch Hefe unter Entwicklung von CO_2: NEUBERG, TIR, *Bio. Z.* **32**, 329; N., KARCZAG, *Bio. Z.* **36**, 64; KARCZAG, *Bio. Z.* **38**, 517; **43**, **44**; vgl. jedoch VAN NIEL, VISSER T'HOOFT, *B.* **58**, 1607. Zersetzung durch Schimmelpilze: HERZOG, RIPKE, SALADIN, *H.* **73**, 298; BOAS, *Bio. Z.* **81**, 85. Monokaliumtartrat und Calciumtartrat liefern bei der anaeroben Gärung durch Bakterien Essigsäure, neben Ameisensäure, Buttersäure und Spuren höherer Säuren; bei der durch Schimmelpilze hervorgerufenen aeroben Gärung entsteht K_2CO_3 bezw. $CaCO_3$ (ORDONNEAU, *Bl.* [4] **9**, 398). Das Ammoniumsalz liefert bei Durchströmung der isolierten Hundeleber Acetessigsäure (OHTA, *Bio. Z.* **45**, 168). {Verbrennung im Organismus des Hundes: .... BRION, *H.* **25**, 293}; vgl. NEUBERG, SANEYOSHI, *Bio. Z.* **36**, 32. Giftigkeit der freien Säure und ihres Natriumsalzes bei intravenöser Injektion: SZILI, *C.* **1910** I, 371; SALANT, SMITH, *C.* **1915** I, 847; vgl. auch LOEB, *Bio. Z.* **66**, 279. Einfluß der Säure und des sauren Natriumsalzes auf die alkoh. Gärung: ROSENBLATT, *Bl.* [4] **13**, 927; *C.* **1915** I, 1077. Einfluß auf die Wirksamkeit von Invertin aus Hefe und aus Aspergillus-Arten: BERTRAND, ROSENBLATT, *C. r.* **153**, 1517; **154**, 838; **156**, 262; *Bl.* [4] **11**, 183, 467; **13**, 244.

Analytisches.

Nachweis auf Grund der Entstehung wasserlöslicher Kupfersalze durch Versetzen der alkalisch gemachten Weinsäurelösung mit $CuSO_4$, Filtrieren und Fällen des Kupfers im Filtrat mit $K_4Fe(CN)_6$; die Reaktion wird durch viele andere Substanzen gestört und ist auch für andere hydroxylhaltige Verbindungen positiv (CURTMAN, LEWIS, HARRIS, *Am. Soc.* **39**, 2623; vgl. C., H., *Am. Soc.* **41**, 207). Nachweis von Weinsäure in Citronensäure auf Grund der Braunfärbung, die beim Erhitzen von Weinsäure mit konz. Schwefelsäure auftritt: PUSCH, *Ar.* **222**, 315; vgl. HILL, *C.* **1910** I, 1293.

Über *Prüfung* der Weinsäure vgl. Deutsches Arzneibuch, 6. Ausgabe [Berlin 1926], S. 33.

Bestimmung. Die Titration mit $KMnO_4$ wird zuerst in siedender verdünnter salpetersaurer Lösung, zum Schluß bei Gegenwart von $Zn(NO_3)_2$ in fast neutraler Lösung ausgeführt (DEAN, *Chem. N.* **112**, 154). Bestimmung von Weinsäure durch Titration mit Cernitrat in salpetersaurer Lösung: JOB, GOISSEDET, *C. r.* **152**, 266.

Zur Bestimmung in Materialien der Weinsäure-Industrie nach GOLDENBERG vgl. CARLES, *Bl.* [4] 7, 586; ORDONNEAU, *Bl.* [4] 7, 1034; HECZKO, *Fr.* **50**, 12; GADAIS, *Bl.* [4] **13**, 722. Bestimmung der Gesamt-Weinsäure durch Extraktion des Rohmaterials mit verd. Schwefelsäure: BÉIS, *C. r.* **150**, 1250; *Bl.* [4] **7**, 697; HECZKO, *Fr.* **50**, 73. Gesamtweinsäure-Bestimmung in Traubentrestern durch nacheinanderfolgende Extraktion mit Na_2CO_3 bezw. K_2CO_3 und verd. Salzsäure: CARLES, *Bl.* [4] **9**, 199; *C.* **1911** I, 1324. Bestimmung der Gesamtweinsäure durch Fällung von Calciumracemat mit l-Ammoniumtartrat und Calciumacetat in essigsaurer Lösung und Titration des Racemats mit $KMnO_4$ in saurer Lösung: KLING, *C. r.* **150**, 616; *Bl.* [4] 7, 567; KL., LASSIEUR, *C.* **1915** II, 1317; vgl. KL., GOBERT, *C.* **1911** II, 54; größere Mengen Aluminium, Eisen, Kupfer und Antimon müssen zuvor entfernt werden, bei kleineren Mengen genügt ein Zusatz von Ammoniumcitrat (KL., FLORENTIN, *Bl.* [4] **11**, 886). Bestimmung des Kaliumbitartrats in Handelsweinstein oder Weingeläger mit Jodid-Jodat: KANTOR, *C.* **1916** II, 603. Bestimmung der Gesamt-Weinsäure als Weinstein in Getränken: KUNZ, *C.* **1915** II, 287; HÄUSSLER, *Fr.* **53**, 542; MALVEZIN, *Bl.* [4] **11**, 1043; WARCOLLIER, *C.* **1911** II, 1489.

Bestimmung von Weinsäure neben l-Äpfelsäure in Fruchtsäften usw. auf polarimetrischem Wege nach Zusatz von Ammoniummolybdat bezw. Uranylacetat: WILLAMAN, *Am. Soc.* **40**, 693. Konduktometrische und potentiometrische Bestimmung von Weinsäure neben l-Äpfelsäure und Bernsteinsäure: DUTOIT, DUBOUX, *C.* **1910** I, 770; *Bl.* [4] **13**, 832; DUBOUX, *C.* **1914** I, 1528; BRUNO, D'AUZAY, *C. r.* **154**, 984; *Bl.* [4] **13**, 24; VAN SUCHTELEN, ITANO, *Am. Soc.* **36**, 1797.

Salze der d-Weinsäure (d-Tartrate).

Löslichkeit von Tartraten in Wasser: PICKERING, *Soc.* **109**, 240, 246. Drehungsvermögen und Rotationsdispersion von Tartraten in alkal. Lösungen: GROSSMANN, WRESCHNER, *J. pr.* [2] **96**, 140; GR., LOEB, *Ph. Ch.* **72**, 93. Fällbarkeit der komplexen

Eisen-, Aluminium- und Wismutsalze mit Weinsäure durch ammoniakalische Magnesiumsalzlösungen: Quartaroli, *G.* **44** I, 432.

$(NH_4)C_4H_5O_6$. $[\alpha]_D^{15}$: $+25,55^0$ (c = 1,67 in Wasser) (Casale, *R. A. L.* [5] **26** I, 436; *G.* **47** I, 194). Elektrische Leitfähigkeit in wäßr. Lösung bei 25^0: Calcagni, Bernardini, *R. A. L.* [5] **20** II, 310; *G.* **43** I, 9). — $(NH_4)_2C_4H_4O_6$. Optisches Verhalten der Krystalle: Bolland, *M.* **31**, 401. $[\alpha]_D^{15}$: $+34,6^0$ (c = 1,84 in Wasser) (Casale, *R. A. L.* [5] **26** I, 436; *G.* **47** I, 194). Sehr wenig löslich in Alkohol (Mc Master, *Am.* **49**, 297). Elektrische Leitfähigkeit in wäßr. Lösung bei 25^0: Calcagni, Bernardini, *R. A. L.* [5] **20** II, 310; *G.* **43** I, 9. — Saures Lithiumtartrat. Optisches Verhalten der Krystalle: Bolland, *M.* **31**, 390. — $NaC_4H_5O_6$. Über Krystallisation in Sphärolithen und ihre Färbung durch Methylenblau vgl. Gaubert, *C. r.* **167**, 369. — $NaC_4H_5O_6 + H_2O$. Optisches Verhalten der Krystalle: Bolland, *M.* **31**, 391. Über Krystallisation in Sphärolithen und ihre Färbung durch Methylenblau vgl. Gaubert. Dichte und Drehung (für $\lambda = 589, 578, 546$ mμ) wäßr. Lösungen zwischen 18^0 und 66^0: Clough, *Soc.* **107**, 102; $[\alpha]_D^{19}$: $+21,8^0$ (p = 4,76 in Wasser) (Cl.); Einfluß von NaCl auf die Drehung in wäßr. Lösung: Cl. Ultraviolettes Absorptionsspektrum in 1n-wäßr. Lösung: Wright, *Soc.* **105**, 672. Elektrische Leitfähigkeit in wäßr. Lösung bei 20^0: Thoms, Zehrfeld, *B.* **50**, 1225. Geschwindigkeit der Rohrzucker-Inversion durch wäßr. Mononatriumtartrat-Weinsäure-Lösung bei 76^0: Paul, *Z. El. Ch.* **21**, 87. — $Na_2C_4H_4O_6 + 2H_2O$. Optisches Verhalten der Krystalle: Bolland, *M.* **31**, 391. Kryoskopie von Natriumtartrat-MoO_3-Wasser-Gemischen: Mazzucchelli, *R. A. L.* [5] **19** II, 443. Einfluß auf die Löslichkeit von Äther in Wasser: Thorin, *Ph. Ch.* **89**, 688. Viscosität und Oberflächenspannung der 1 n-wäßrigen Lösung bei Zimmertemperatur: Schryver, *Pr. Roy. Soc.* [B] **83**, 96; *C.* **1911** I, 1298. Oberflächenspannung 0,5 n-wäßr. Lösungen bei 0^0, 20^0 und 30^0: Morgan, Mc Kirahan, *Am. Soc.* **35**, 1762. Ultraviolettes Absorptionsspektrum in 1 n-wäßriger Lösung: Wright, *Soc.* **105**, 672. Elektrische Leitfähigkeit in Wasser bei 18^0: Paul, *Z. El. Ch.* **21**, 546; Thoms, Zehrfeld, *B.* **50**, 1225. Anodische Auflösung von Metallen in Natriumtartratlösungen: White, *J. phys. Chem.* **15**, 729. Geschwindigkeit der Zersetzung von Natriumtartrat beim Erhitzen mit Wasser im Rohr auf 175^0: James, Jones, *Soc.* **101**, 1166. — $Na(NH_4)C_4H_4O_6 + 4H_2O$. Röntgenogramm: Jaeger, Haga, *C.* **1916** I, 1187.

$KC_4H_5O_6$ (Weinstein). Spezifische Wärme zwischen 0^0 und 19^0: 0,2314 cal/g (Brönsted, *Z. El. Ch.* **18**, 716). 1 l Wasser von 18^0 löst 4,903 g (Paul, *Z. El. Ch.* **23**, 67). Löslichkeit in verd. Alkohol: P., *Z. El. Ch.* **23**, 69. Dichte der gesättigten wäßr. Lösung: P. Elektrische Leitfähigkeit der bei 18^0 gesättigten wäßrigen und verdünnt-alkoholischen Lösung bei 18^0 und bei 25^0: P. Geschwindigkeit der Rohrzucker-Inversion durch gesättigte, wäßrige und verdünnt-alkoholische Weinstein-Lösung: P. Prüfung: Deutsches Arzneibuch, 6. Ausgabe [Berlin 1926], S. 680. — $K_2C_4H_4O_6 + {}^1/_2H_2O$. Optisches Verhalten der Krystalle: Bolland, *M.* **31**, 393. Lösungsvermögen wäßr. Lösungen für $CaC_4H_4O_6 + 4H_2O$ bei 18^0: Paul, *Z. El. Ch.* **21**, 548. Oberflächenspannung 0,5 n-wäßriger Lösungen bei 0^0, 20^0 und 30^0: Morgan, Mc Kirahan, *Am. Soc.* **35**, 1763. Brechungsindex gemischter wäßriger Lösungen von Kaliumtartrat mit $K_2Cr_2O_7$ bezw. $KCr(SO_4)_2 + 12H_2O$: Bruhat, *Ann. Physique* [9] **3**, 467. Elektrische Leitfähigkeit in Wasser bei 18^0: P., *Z. El. Ch.* **21**, 546. Die elektrische Leitfähigkeit einer Lösung von Kaliumtartrat und KNO_3 oder K_2SO_4 ist geringer als die Summe der den beiden Salzen entsprechenden Leitfähigkeiten; das Drehungsvermögen wird durch Zusatz von KNO_3 oder K_2SO_4 nicht beeinflußt (Bongiovanni, *G.* **42** I, 183). Geschwindigkeit der Rohrzucker-Inversion durch Kaliumtartrat-Weinsäure-Wasser-Gemische und durch Kaliumtartrat-Weinsäure-Wasser-Alkohol-Gemische: P., *Z. El. Ch.* **23**, 72, 74. Prüfung: Deutsches Arzneibuch, 6. Ausgabe [Berlin 1926], S. 375. — $KNaC_4H_4O_6 + 4H_2O$ (Seignettesalz). Optisches Verhalten der Krystalle: Bolland, *M.* **31**, 391. Diffusion durch Pergament und Katzendarm: Torrance, *Chem. N.* **119**, 66. Leitfähigkeit eines Gemisches mit K_2SO_4 in Wasser: Bongiovanni, *G.* **42** I, 184. Prüfung: Deutsches Arzneibuch, 6. Ausgabe [Berlin 1926], S. 681. — $RbC_4H_5O_6$. Optisches Verhalten der Krystalle: Bolland, *M.* **31**, 394. — $Rb_2C_4H_4O_6$. Für eine Schichtdicke von 1 mm ist α_D: $-10,2^0$ (Traube, *Z. Kr.* **30**, 403). Piezoelektrizität: van der Veen, *Z. Kr.* **51**, 559.

Kupfersalze. Über einige Alkali-Kupfer-tartrate vgl. Pickering, *Soc.* **99**, 169; **101**, 1616, 1628. — Fehlingsche Lösung. Empfindlichkeit gegen sichtbares und ultraviolettes Licht bei verschiedenen Temperaturen: Bolin, Linder, *Ph. Ch.* **93**, 721. Empfindlichkeit im roten Gebiet bei Gegenwart von Hydrochinon: Leighton, *J. phys. Chem.* **17**, 205. — Silbertartrat. Lichtempfindlichkeit: Kropf, *C.* **1919** IV, 168.

Über elektrische Leitfähigkeit von Berylliumsalzen vgl. Calcagni, *R. A. L.* [5] **21** II, 446; *G.* **43** I, 20. — $CaC_4H_4O_6 + 4H_2O$. Beim längeren Erwärmen auf 85^0 beginnt das Krystallwasser zu entweichen (Paul, *Z. El. Ch.* **21**, 543). 1 l Wasser löst bei 18^0 0,3802 g (P., *Z. El. Ch.* **21**, 543); löslich in 350 Tln. siedendem Wasser (v. Lippmann, *B.* **47**, 3095). Beeinflussung der Löslichkeit in Wasser durch $CaCl_2$, Weinsäure, Kaliumtartrat und Alkohol: P., *Z. El. Ch.* **21**, 548, 554. Löslichkeit in 0,5 n-Essigsäure und Chloressigsäure bei Gegenwart von Salzen: Henderson, Taylor, *J. phys. Chem.* **20**, 672. Drehungsvermögen stark alkal. Lösungen

von Calciumtartrat: GROSSMANN, WRESCHNER, *J. pr.* [2] **96**, 145. Elektrische Leitfähigkeit in Wasser bei 18°: P., *Z. El. Ch.* **21**, 544; bei 30°: DHAR, *Z. anorg. Ch.* **80**, 54. Geschwindigkeit der Rohrzucker-Inversion durch Calciumtartrat-Weinsäure-Wasser- und Calciumtartrat-Weinsäure-Wasser-Alkohol-Gemische bei 76°: P., *Z. El. Ch.* **21**, 551. — $CaC_4H_4O_6 + 6H_2O$. Nadeln. Sehr unstabil, geht bei Zimmertemperatur langsam, bei 40—60° schnell in das Tetrahydrat über (CHATTAWAY, *Am. Soc.* **38**, 2519). — $BaC_4H_4O_6 + H_2O$. Elektrische Leitfähigkeit in Wasser bei 18°: PAUL, *Z. El. Ch.* **21**, 547. Über die Zusammensetzung der aus Weinsäure und $Ba(OH)_2$ entstehenden Niederschläge vgl. QUARTAROLI, *C.* **1910 II**, 1131.

Borsäure-Weinsäure-Verbindungen. Nachweis von Komplexbildung zwischen Weinsäure und Borsäure: HERZ, *Z. anorg. Ch.* **70**, 72; GROSSMANN, WRESCHNER, *J. pr.* [2] **96**, 138; BÖESEKEN, *R.* **37**, 181; BRUHAT, *A. ch.* [9] **3**, 124. — Über Komplexverbindungen von Weinsäure mit Aluminium vgl. GR., LOEB, *Ph. Ch.* **72**, 102. — $Sc(C_4H_4O_6)(OH)$. Weißes, krystallines Pulver. Ist, über H_2SO_4 getrocknet, wasserfrei. Unlöslich in heißem, schwer löslich in kaltem Wasser, unlöslich in Alkohol (CROOKES, *Chem. N.* **101**, 49; **102**, 97; *C.* **1910 II**, 546).

$K_2H_2Ti^{VI}O_2(C_4H_4O_6)_3 + 10H_2O$ *(Hptw. Bd. III, S. 500)* von MAZZUCCHELLI, PANTANELLI (*R. A. L.* [5] **18 I**, 521) hat die Formel $K_2H_2TiO_2(C_4H_4O_6)_3 + 9H_2O$ (M., P., *G.* **40 I**, 672). — $SnC_4H_4O_6$. *B.* Durch Oxydation von Zinn in Weinsäurelösungen durch Luftsauerstoff (CHAPMAN, *Soc.* **103**, 776). — Bleisalze. Drehungsvermögen bleihaltiger Lösungen von Kaliumtartrat: KRAUSKOPF, *Am. Soc.* **33**, 943.

$(NH_4)_2(VO)C_4H_2O_6 + 2H_2O$. Violette Krystalle; leicht löslich in Wasser. Zersetzt sich langsam an der Luft und in wäßr. Lösung, ist in ammoniakalischer Lösung beständiger (BARBIERI, *R. A. L.* [5] **23 II**, 51). — $Na_2(VO)C_4H_2O_6 + 3H_2O$. Violettes krystallines Pulver (B., *R. A. L.* [5] **23 II**, 52). — $K_2(VO)C_4H_2O_6 + 2H_2O$. Violette Krystalle (aus Wasser + Alkohol) (B., *R. A. L.* [5] **23 II**, 52). — $K(SbO)C_4H_4O_6 + {}^1/_2H_2O$ (Brechweinstein). Löslichkeit in Ameisensäure: ASCHAN, *Ch. Z.* **37**, 1117. Diffusion durch Pergament und Katzendarm: TORRANCE, *Chem. N.* **119**, 66. Die Löslichkeit in Wasser wird durch Zusatz von NaCl, $NaNO_3$ und $NaClO_3$ erhöht; kryoskopisches Verhalten der so entstandenen Lösungen: SANIN, *C.* **1910 I**, 423. Reaktion mit Tannin: S., *C.* **1910 I**, 637, 822. Über die physiologische Wirkung von Brechweinstein vgl. H. WIELAND und B. BEHRENS in A. HEFFTER, Handbuch der experimentellen Pharmakologie, Bd. III, 1. Hälfte [Berlin 1927], S. 535. Prüfung: Deutsches Arzneibuch, 6. Ausgabe [Berlin 1926], S. 683. — $Ba[(SbO)C_4H_4O_6]_2 + H_2O$. Piezoelektrische Eigenschaften: VAN DER VEEN, *Z. Kr.* **51**, 558. — Über Komplexsalzbildung zwischen Wismut und Weinsäure vgl. RICHARDSON, *Z. anorg. Ch.* **84**, 315. — $K(BiO)_2C_4H_2O_6 + 4H_2O$. Ultraviolettes Absorptionsspektrum in wäßr. Lösung: SCHAEFER, HEIN, *Z. anorg. Ch.* **100**, 290.

$Te(C_4H_5O_6)_4$. Zur Darstellung vgl. HAGEMAN, *Am. Soc.* **41**, 342. Löslich in Methanol, Propylalkohol, Äther, Aceton, Pyridin, schwer löslich in Alkohol, Isopropylalkohol, Acetessigester und Acetanhydrid (H., *Am. Soc.* **41**, 339). — Molybdäntartrate. Nachweis von Komplexsalzbildung zwischen Weinsäure und verschiedenen Molybdänsäuren bezw. deren Salzen: RIMBACH, WINTGEN, *Ph. Ch.* **74**, 243, 248; WINTGEN, *Z. anorg. Ch.* **74**, 286; MADERNA, *R. A. L.* [5] **19 II**, 131; MAZZUCCHELLI, *R. A. L.* [5] **19 II**, 439; MAZZ., BORGHI, *G.* **40 II**, 241; MAZZ., RANUCCI, SABATINI, *G.* **43 II**, 29, 42, 44; MAZZ., RA., *G.* **44 II**, 118. — Wolframtartrate. Nachweis von Komplexsalzbildung zwischen Weinsäure und Wolframaten: MAZZ., B., *G.* **40 II**, 258. — Uranotartrat. Absorptionsspektrum der wäßr. Lösung im sichtbaren Gebiet: MAZZUCCHELLI, PERRET, *R. A. L.* [5] **22 II**, 450. — $(HO\cdot UO_2)C_4H_5O_6 + 3H_2O$ oder $(UO_2)C_4H_4O_6 + 4H_2O$. 100 cm³ wäßr. Lösung enthalten bei 17° 3,82 g (COURTOIS, *C. r.* **158**, 1690). $[\alpha]_{588,9}^{14,5}$: + 286,4° (in Wasser; c = 2,25, bezogen auf Weinsäure) (MAZZUCCHELLI, SABATINI, *G.* **45 II**, 230); Drehungsvermögen der wäßr. Lösungen bei verschiedenen Temperaturen für Licht verschiedener Wellenlängen und seine Beeinflussung durch Ammoniak und Pyridin: M., S. Zirkulardichroismus und optische Drehung wäßr. Lösungen zwischen 483 und 597 mμ: BRUHAT, *Ann. Physique* [9] **3**, 274. Absorptionsspektrum der wäßr. Lösung im sichtbaren Gebiet: MAZZUCCHELLI, PERRET, *R. A. L.* [5] **22 II**, 447. Phosphorescenz von festem Uranyltartrat bei ca. —193°: BECQUEREL, *C. r.* **152**, 512. Die wäßr. Lösung bräunt sich im Sonnenlicht und scheidet dann unter Entwicklung von CO_2 ein basisches Salz ab (C.). — Natriumuranyltartrat. Absorptionsspektrum der wäßr. Lösung: MAZZUCCHELLI, D'ALCEO, *R. A. L.* [5] **21 II**, 853. Pharmakologische Wirkung: JACKSON, MANN, *C.* **1910 II**, 1234. — Kaliumuranyltartrat. Zirkulardichroismus und optische Drehung wäßriger Lösungen zwischen 484 und 547 mμ: BRUHAT, *Ann. Physique* [9] **3**, 275. Elektrolyse von wäßr. Lösungen: PIERLÉ, *J. phys. Chem.* **23**, 538.

Über Komplex-Bildung zwischen Natriumtartrat und $Mn(OH)_2$ in Wasser vgl. TAMM, *Ph. Ch.* **74**, 498. — $MnC_4H_4O_6$ (LEONCINI, *C.* **1910 I**, 1655). — $MnC_4H_4O_6 + 2H_2O$ (ist im *Hptw. Bd. III, S. 505* als $MnC_4H_4O_6 + aq$ beschrieben). Rötliche monokline Krystalle (DOBBIN, *Am. Soc.* **41**, 937). Bei 100° entweicht das meiste Wasser, bei 200° beginnt Zersetzung unter Braunfärbung (D.; L.). — $K_2Mn(C_4H_4O_6)_2$. Zur Existenz der unter dieser

Formel im *Hptw. Bd. III, S. 505* beschriebenen Verbindung von MAUMENÉ (*Bl.* [2] **41**, 451) und SCHABUS (*J.* **1854**, 396) vgl. DOBBIN, *Am. Soc.* **41**, 939. — $Na_5Mn(C_4H_2O_6)_2 + 11H_2O$. *B.* Aus $Na_2C_4H_4O_6$ und $MnSO_4$ in Natronlauge bei Gegenwart von Sauerstoff (JOB, GOISSEDET, *C. r.* **152**, 265). Grüne Krystalle, die bei 120° 30% Wasser verlieren und goldkäferfarben werden. Löslich in Wasser mit roter Farbe unter Abscheidung von Manganihydroxyd; die Farbe der alkalitartrathaltigen Lösungen ist mit der Konzentration des Tartrats veränderlich.

$FeC_4H_3O_6$. *B.* Aus 1 Mol $Na_2C_4H_4O_6$, 1 Mol $FeCl_3$ und $^1/_2$ Mol Na_2CO_3 in Wasser, aus 1 Mol $FeCl_3$ und 2 Mol $Na_2C_4H_4O_6$ in Wasser, oder aus $Fe(OH)_3$ und Weinsäure in Wasser beim Erwärmen auf dem Wasserbad (PAIRA, *B.* **47**, 1775). Gelbes, krystallinisches Pulver. Sehr wenig löslich in Wasser; löslich in Alkalien; die alkal. Lösung scheidet erst nach längerem Kochen Eisenhydroxyd ab. Die Alkalisalze sind sehr leicht löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol und können aus verd. Alkohol umkrystallisiert werden. — $FeNaC_4H_2O_6 + 5H_2O$. Verliert bei 100—105° $3^1/_2$ Mol Wasser und zersetzt sich bei höherem Erhitzen (P.). — $FeKC_4H_2O_6 + 0,5\ H_2O$ (bei 100° getrocknet) (P.). — Über Eisen-Weinsäure-Verbindungen vgl. ferner GROSSMANN, LOEB, *Ph. Ch.* **72**, 108; PICKERING, *Soc.* **103**, 1362. — $K_2Co(C_4H_4O_6)_2$. Rote Krystalle mit $4H_2O$ nach dem Trocknen bei 100°; wird bei 150° wasserfrei. Ziemlich leicht löslich in Wasser, wird durch siedendes Wasser zersetzt (PICKERING, *Soc.* **107**, 949). Über Kobalt-Weinsäure-Verbindungen vgl. a. G., L. — Über Nickel-Weinsäure-Verbindungen vgl. G., L.; BRUHAT, *Ann. Physique* [9] **3**, 266.

l-Menthylaminsalz $2C_{10}H_{21}N + C_4H_6O_6$. Krystalle (aus Alkohol + Äther). F: 198° (schwärzt sich bei 190°) (PATTERSON, PATTERSON, *Soc.* **107**, 150). $[\alpha]_D^{17,6}$: —12,6° (c = 1,3 in Methanol). — Cinchoninsalze der Weinsäure. $C_{19}H_{22}ON_2 + C_4H_6O_6 + 4H_2O$. Krystalle (aus Wasser) (PASTEUR, *A. ch.* [3] **38**, 470; *J.* **1853**, 419). Wird bei 100° wasserfrei (P.). Löslich in 101 Tln. Wasser von 16° (HESSE, *A.* **122**, 235); leicht löslich in Alkohol (P.); kaltes Methanol (von 95%) löst 20,6% (LINDET, *Bl.* [3] **15**, 1161). Ist triboluminescent (GERNEZ, *C. r.* **147**, 14; *A. ch.* [8] **15**, 554). — $2C_{19}H_{22}ON_2 + C_4H_6O_6 + 2H_2O$. Nadeln (ARPPE, *J.* **1851**, 467; vgl. PASTEUR, *A. ch.* [3] **38**, 456; *J.* **1853**, 419). 1 Teil wasserhaltiges Salz löst sich in 33 Tln. Wasser von 16° (HESSE, *A.* **122**, 237). Zeigt blaue Triboluminescenz (VAN ECK, *C.* **1911** II, 343). Wird durch heißes Wasser unter Abscheidung von Cinchonin gespalten (MARCKWALD, CHWOLLES, *B.* **31**, 786). — Cinchoninsalze der Antimonylweinsäure. $C_{19}H_{22}ON_2 + SbC_4H_5O_7 + 1,5H_2O$ (TRAUBE, *Z. Kr.* **29**, 600; vgl. HESSE, *A.* **122**, 240; **135**, 338 Anm.). Monoklin-hemimorph (T.). — $C_{19}H_{22}ON_2 + SbC_4H_5O_7 + 2,5H_2O$. Hexagonal; D^{20}: 1,567; für 1 mm Schichtdicke ist α_D: +9,79° (TR., *C.* **1898** II, 246). — Chininsalze der Weinsäure. $C_{20}H_{24}O_2N_2 + C_4H_6O_6 + H_2O$. Krystalle. Wird bei 160° wasserfrei (PASTEUR, *A. ch.* [3] **38**, 477; *J.* **1853**, 421). Löslich zu 2,4% in kaltem 95%igem Methanol (LINDET, *Bl.* [3] **15**, 1161). Ist in heißem Wasser weniger löslich als das entsprechende Salz der l-Weinsäure (P.). — $2C_{20}H_{24}O_2N_2 + C_4H_6O_6 + 2H_2O$. Optisches Verhalten der Krystalle: BOLLAND, *M.* **31**, 415. Zeigt blaue Triboluminescenz (TSCHUGAJEW, *B.* **34**, 1823; VAN ECK, *C.* **1911** II, 343). Verliert bei 120° $1H_2O$, den Rest bei 140° (H., *A.* **243**, 134; vgl. ARPPE, *J.* **1851**, **466**; OUDEMANS, *J.* **1877**, 886). F: 202,5° (PHELPS, PALMER, *Am. Soc.* **39**, 140). Sehr wenig löslich in Wasser (A.). Löslich in CCl_4 1:250000, in siedendem Essigester 1:3000 (PH., P.). — Chininsalz der Antimonylweinsäure $C_{20}H_{24}O_2N_2 + SbC_4H_5O_7$. Gummiartig; nach Trocknen über H_2SO_4 wasserfrei; sehr leicht löslich in Wasser (CLARKE, *B.* **15**, 1540). — Chinidinsalze der Weinsäure. $C_{20}H_{24}O_2N_2 + C_4H_6O_6 + 3H_2O$. Prismen; F: ca. 100°; löslich in 400 Tln. Wasser bei 10° (HESSE, *A.* **146**, 368). — $2C_{20}H_{24}O_2N_2 + C_4H_6O_6 + H_2O$. Prismen; löslich in 38,8 Tln. Wasser bei 15° (H.). — Chinidinsalz der Antimonylweinsäure $C_{20}H_{24}O_2N_2 + SbC_4H_5O_7 + 4H_2O$. Nadeln. Wird bei 100° wasserfrei. Löslich in 540 Tln. Wasser bei 10° (H., *A.* **146**, 368; vgl. STENHOUSE, *A.* **129**, 21). — Morphinsalze der Weinsäure. $C_{17}H_{19}O_3N + C_4H_6O_6$. Wurde von ARPPE (*J.* **1851**, 469) mit $^1/_2 H_2O$, von TANNER (*C.* **1903** I, 525) als krystallwasserfrei beschrieben. Löslich in etwa 100 Tln. kaltem Wasser, unlöslich in Alkohol (T.). — $2C_{17}H_{19}O_3N + C_4H_6O_6 + 3H_2O$. Nadeln, die bereits bei 20° verwittern (A., *J.* **1851**, 468). Brechungsindices der Krystalle von Morphintartrat: BOLLAND, *M.* **31**, 416. Löslich in 9 Tln. kaltem Wasser (DOTT, *J.* **1881**, 931); löslich in Alkohol (A.). — Brucinsalze der Weinsäure. $C_{23}H_{26}O_4N_2 + C_4H_6O_6$. Krystalle (aus Wasser oder Alkohol) (P., *A. ch.* [3] **38**, 473; *J.* **1853**, 420). F: 246° (LADENBURG, *A.* **364**, 255). D^{20}_4: 1,3097; 100 g Wasser lösen bei 20° 0,72 g, bei 44° 1,62 g Salz (L.). Ist triboluminescent (G.). — $2C_{23}H_{26}O_4N_2 + C_4H_6O_6$. Blättchen mit $5^1/_2$ oder $8H_2O$ (PASTEUR, *A. ch.* [3] **38**, 474; *J.* **1853**, 420). Ist triboluminescent (GERNEZ, *C. r.* **147**, 15; *A. ch.* [8] **15**, 554). — Brucinsalz der Antimonylweinsäure $C_{23}H_{26}O_4N_2 + SbC_4H_5O_7$. Krystalle (STENHOUSE, *A.* **129**, 26). — Strychninsalze der Weinsäure. $C_{21}H_{22}O_2N_2 + C_4H_6O_6 + 3H_2O$ (PASTEUR, *A. ch.* [3] **38**, 476; *J.* **1853**, 421). Wird bei 100° wasserfrei (P.). F: 222° (L., *A.* **364**, 233 Anm.). Etwas schwerer löslich als das neutrale Salz (A., *J.* **1851**, 472). Unlöslich in absol. Alkohol (P.). Ist triboluminescent (G.). — $2C_{21}H_{22}O_2N_2 + C_4H_6O_6 + 7H_2O$. Zur Zusammensetzung vgl. NICHOLSON, ABEL, *A.* **71**, 93; ARPPE, *J.* **1851**, 471; P., *A. ch.* [3] **38**, 476; *J.* **1853**, 421. Monokline

Tafeln (TÄUBER, *Z. Kr.* **33**, 84). F: 228° (LADENBURG, DOCTOR, *B.* **31**, 1970). Dichte bei 20°: L., D.; L., *A.* **364**, 238. Ist tribolumineszent (G., *C. r.* **147**, 14; *A. ch.* [8] **15**, 554). $[\alpha]_D$: —20,6072 + 0,9367 p (p = Prozentgehalt der Lösung an wasserfreiem Salz) (L., D., *B.* **32**, 50; L.). Lösungsvermögen von 100 Teilen Wasser zwischen 7° (1,29) und 42° (3,28 Tle.): L., *A.* **364**, 236; vgl. a. DOTT, *C.* **1911** I, 325. — Strychninsalz der Antimonylweinsäure $C_{21}H_{22}O_2N_2+SbC_4H_5O_7$. Nadeln (ST., *A.* **129**, 25).

Umwandlungsprodukte unbekannter Konstitution aus d-Weinsäure.

Metaweinsäure $C_4H_6O_6$ *(S. 507)*. Die unter diesem Namen in der Literatur beschriebene Verbindung ist als ein Gemisch aus unterkühlter Weinsäure mit ihren Anhydrisierungsprodukten erkannt worden (ZWIKKER, *R.* **35**, 254).

Ditartrylsäure $C_8H_{10}O_{11}$ *(S. 507)*. Kupfersalz. Blaues Pulver. Löslich in Wasser (BRUHAT, *Ann. Physique* [9] **3**, 264). Zirkulardichroismus und optische Drehung zwischen 493 mμ und 682 mμ: B.

Funktionelle Derivate der d-Weinsäure.

Rechtsdrehende α-Oxy-α'-methoxy-bernsteinsäure $C_5H_8O_6$ = $HO_2C\cdot CH(OH)\cdot CH(O\cdot CH_3)\cdot CO_2H$. *B.* Aus d-Weinsäure und Dimethylsulfat in Gegenwart von Alkali (HAWORTH, *Soc.* **107**, 15). — Prismen (aus Äther). F: 174°. $[\alpha]_D$: +45,4° (in Wasser; c = 2). Zusatz von Ammoniummolybdat verändert die Drehung.

Rechtsdrehende α.α'-Diäthoxy-bernsteinsäure $C_8H_{14}O_6$ = $HO_2C\cdot CH(O\cdot C_2H_5)\cdot CH(O\cdot C_2H_5)\cdot CO_2H$ *(S. 508)*. $[\alpha]_D^{20}$: +84,06° (in Aceton; c = 1,4) (YOUNG, *Soc.* **105**, 1236). — Liefert beim Erhitzen mit Acetylchlorid rechtsdrehendes α.α'-Diäthoxy-bernsteinsäureanhydrid.

Linksdrehende α.α'-Diacetoxy-bernsteinsäure, Diacetyl-d-weinsäure $C_8H_{10}O_8$ = $HO_2C\cdot CH(O\cdot CO\cdot CH_3)\cdot CH(O\cdot CO\cdot CH_3)\cdot CO_2H$ *(S. 509)*. Dichte, Viscosität und elektrische Leitfähigkeit wäßr. Lösungen: DEAKIN, RIVETT, *Soc.* **101**, 128. Elektrolytische Dissoziationskonstante der ersten Stufe k_1 bei 25°: ca. $2,5\times10^{-2}$; der zweiten Stufe k_2: ca. $0,11\times10^{-2}$.

Dinitrat der d-Weinsäure, „Dinitroweinsäure" $C_4H_4O_{10}N_2$ = $HO_2C\cdot CH(O\cdot NO_2)\cdot CH(O\cdot NO_2)\cdot CO_2H$ *(S. 509)*. Gibt mit wäßr. Ammoniak und 40%igem Formaldehyd unterhalb 10° Glyoxalin-dicarbonsäure-(4.5) (FARGHER, PYMAN, *Soc.* **115**, 227).

Rechtsdrehender α.α'-Dioxy-bernsteinsäuremonomethylester, d-Weinsäuremonomethylester, Monomethyl-d-tartrat $C_5H_8O_6$ = $HO_2C\cdot CH(OH)\cdot CH(OH)\cdot CO_2\cdot CH_3$ *(S. 509)*. F: 75—77° (CLOUGH, *Soc.* **107**, 101). $[\alpha]_D^t$ zwischen 15° (+15,7°) und 63° (+16,5°; in Wasser; p = 10): CL. Einfluß von NaCl und $BaCl_2$ auf die Drehung in wäßr. Lösung: CL.

Rechtsdrehender α.α'-Dimethoxy-bernsteinsäuremonomethylester $C_7H_{12}O_6$ = $HO_2C\cdot CH(O\cdot CH_3)\cdot CH(O\cdot CH_3)\cdot CO_2\cdot CH_3$. Reinheit fraglich. — *B.* Aus dem Dimethyläther des d-Weinsäureanhydrids beim Kochen mit Methanol (PURDIE, YOUNG, *Soc.* **97**, 1533). — Sirup. Kp_{16}: 137—142°. $[\alpha]_D^{20}$: +69° (in Wasser; c = 5); +91° (in Aceton; c = 5).

Rechtsdrehender α.α'-Dioxy-bernsteinsäuredimethylester, d-Weinsäuredimethylester, Dimethyl-d-tartrat $C_6H_{10}O_6$ = $CH_3\cdot O_2C\cdot CH(OH)\cdot CH(OH)\cdot CO_2\cdot CH_3$ *(S. 510)*. Die niedriger schmelzende Modifikation zeigt Schmelzpunkt 50° (GRÓH, *B.* **45**, 1442), 49° (BERNER, *Tidsskrift for Kemi* **16**, 107; *C.* **1919** III, 777). Krystallisationsgeschwindigkeit der reinen Substanz und der Gemische mit Traubensäuredimethylester: G., *B.* **45**, 1441. $Kp_{14,5}$: 153° (B.); Siedepunkte zwischen 15,6 mm (158,9°) und 29,9 mm Druck (174,0°): GR. D_4^t zwischen 45° (1,306) und 210,3° (1,131): JAEGER, *Z. anorg. Ch.* **101**, 83; Dichte zwischen 62,0° (1,2903) und 135,1° (1,2140): MITCHELL, SMITH, *Soc.* **103**, 494. Viscosität der reinen Substanz bei 85°: 0,133 g/cm sec; Viscosität eines Gemisches mit Traubensäuredimethylester: THOLE, *Soc.* **103**, 25. Oberflächenspannung zwischen 45° (43,2) und 210,3° (28,9 dyn/cm): J.; zwischen 62,0° (39,02) und 135,1° (32,22 dyn/cm): M., SM.; vgl. auch GRÓH. Schmelzwärme: 21,5 cal/g (bei 49°) (TAMMANN, *Ph. Ch.* **87**, 362). Verbrennungswärme bei konstantem Volumen: 3491 cal/g (B., *Tidsskrift for Kemi* **16**, 126; *C.* **1919** III, 777). Optische Drehung zwischen λ = 0,37 μ und λ = 0,67 μ: $[\alpha]^{20}$: 22,576/(λ^2—0,030) —20,079/(λ^2 —0,056); $[\alpha]^{100,5}$: 24,762/(λ^2— 0,030) —21,193/(λ^2 —0,052) (LOWRY, ABRAM, *Soc.* **107**, 1190). Drehungsvermögen von d-Weinsäuredimethylester für verschiedene Wellenlängen in Wasser, Äthylenchlorid, Aceton, Formamid, Pyridin und Chinolin: L., A. $[\alpha]_D^{25}$: +19,01° (1 Mol in 100 Mol Wasser) (ARMSTRONG, WALKER, *Pr. Roy. Soc.* [A] **88**, 396; *C.* **1913** II, 492). Das Drehungsvermögen von alkoh. Lösungen, die aus der niedrig- und aus der hochschmelzenden Modifikation hergestellt wurden, ist gleich (L., A.). Drehungen in wäßrigen und wäßr.-alkoholischen Lösungen für Licht verschiedener Wellenlängen: A., W. $[\alpha]_{546,1}^{15}$: +2,6° (in Methanol; c = 10) (CLOUGH, *Soc.* **113**, 531); $[\alpha]_D^{15}$: —9,2° (in Chloroform; p = 5) (M., SM.); $[\alpha]_D$ in Nitrobenzol (p = 5) zwischen 14° (+20,8°) und 41° (+19,6°):

PATTERSON, DAVIDSON, *Soc.* **101**, 377. Einfluß von NaCl und $BaBr_2$ auf die Drehung der wäßr. Lösung: CLOUGH, *Soc.* **105**, 58. Einfluß von NaBr auf die Drehung in Methanol: CL., *Soc.* **113**, 531. Dampfdrucke von Lösungen in Benzol bei 53—93°: INNES, *Soc.* **81**, 702; **113**, 421. Wärmetönung beim Lösen der reinen Substanz und eines Gemisches mit l-Weinsäuredimethylester in Alkohol: BERNER; VANZETTI, *R. A. L.* [5] **22** II, 331. — Kinetik der alkal. Verseifung: SKRABAL, SINGER, *M.* **40**, 363. d-Weinsäuredimethylester reagiert mit Thionylchlorid analog dem Diäthylester (s. d.).

Rechtsdrehender *α.α'*-**Dimethoxy-bernsteinsäuredimethylester** $C_8H_{14}O_6$ = $CH_3 \cdot O_2C \cdot CH(O \cdot CH_3) \cdot CH(O \cdot CH_3) \cdot CO_2 \cdot CH_3$ *(S. 511)*. *B.* Durch Erwärmen von d-weinsaurem Silber mit Ag_2O und Methyljodid (PATTERSON, PATTERSON, *Soc.* **107**, 149). Aus rechtsdrehendem *α.α'*-Dimethoxy-bernsteinsäuredichlorid und Methanol (PURDIE, YOUNG, *Soc.* **97**, 1532). — F: 52—53° (PU., Y.), 49° (PA., PA.). Kp_{16}: 135° (PA., PA.). Dichte D_4^t zwischen 15° (1,178) und 182° (0,998): PA., PA. $[\alpha]_D^t$ zwischen 15° (+86,2°) und 182° (+73,0°): PA., PA.; $[\alpha]_D^t$ zwischen 14,9° (+74,3°) und 106° (+71,0°) (in Äthylenbromid; p = 9), zwischen —10,6° (+114,5°) und +159,5° (+72,7°) (in Nitrobenzol; p = 9): PA., PA. Drehung in Chloral: PA., MC MILLAN, *Soc.* **101**, 794. — Gibt mit $CH_3 \cdot MgI$ *β.ε*-Dioxy-*γ.δ*-dimethoxy-*β.ε*-dimethylhexan, mit $C_6H_5 \cdot MgBr$ 3.4-Dimethoxy-2.2.5.5-tetraphenyl-tetrahydrofuran (PU., Y.).

S. 511, Z. 10 v. o. statt „F: 57°" lies „F: 51°".

Rechtsdrehender *α.α'*-**Diäthoxy-bernsteinsäuredimethylester** $C_{10}H_{18}O_6$ = $CH_3 \cdot O_2C \cdot CH(O \cdot C_2H_5) \cdot CH(O \cdot C_2H_5) \cdot CO_2 \cdot CH_3$. *B.* Aus d-Weinsäuredimethylester bei zweimaliger Behandlung mit C_2H_5I und Ag_2O (YOUNG, *Soc.* **105**, 1235). — Schwach ätherisch riechende Flüssigkeit. Kp_{22}: 141,5°. D_4^{20}: 1,0914. $[\alpha]_D^{20}$: +89,28° (in Substanz), +79,00° (in Wasser; c = 4).

Rechtsdrehender *α*-**Oxy**-*α'*-**trichloracetoxy-bernsteinsäuredimethylester, Mono-[trichloracetyl]-d-weinsäuredimethylester** $C_8H_9O_7Cl_3$ = $CH_3 \cdot O_2C \cdot CH(OH) \cdot CH(O \cdot CO \cdot CCl_3) \cdot CO_2 \cdot CH_3$ *(S. 511)*. *B.* Aus d-Weinsäuredimethylester im Überschuß und Trichloracetylchlorid in Chloroform bei 10-stdg. Kochen (PATTERSON, DAVIDSON, *Soc.* **101**, 376). — Krystalle (aus Xylol). F: 81°. $[\alpha]_D^t$ zwischen 17° (+8,00°) und 48,7° (+7,10°) (in Nitrobenzol; p = 5): P., D.

Linksdrehender *α.α'*-**Bis-[trichloracetoxy]-bernsteinsäuredimethylester, Bis-[trichloracetyl]-d-weinsäuredimethylester** $C_{10}H_8O_8Cl_6$ = $CH_3 \cdot O_2C \cdot CH(O \cdot CO \cdot CCl_3) \cdot CH(O \cdot CO \cdot CCl_3) \cdot CO_2 \cdot CH_3$. *B.* Aus d-Weinsäuredimethylester und Trichloracetylchlorid in Chloroform in Gegenwart von Pyridin bei 0° (PATTERSON, DAVIDSON, *Soc.* **101**, 374). Beim Kochen von d-Weinsäuredimethylester mit überschüssigem Trichloracetylchlorid (PA., D.). — Krystalle (aus Chloroform). Riecht campherähnlich. F: 143°. Kp_{30}: 220°. $[\alpha]_D^{17}$: —5,04° (in Benzol; c = 4); $[\alpha]_D^t$ zwischen 14° (—3,41°) und 90,2° (—0,03°) (in Nitrobenzol; p = 5): PA., D. Schwer löslich in Alkohol, Äther, ziemlich löslich in Chloroform, Benzol, Nitrobenzol und Essigester; sehr leicht löslich in Pyridin. — Zersetzt sich beim Erhitzen mit Alkohol, Äther oder Pyridin.

Rechtsdrehender *α.α'*-**Dioxy-bernsteinsäurediäthylester, d-Weinsäurediäthylester** $C_8H_{14}O_6$ = $C_2H_5 \cdot O_2C \cdot CH(OH) \cdot CH(OH) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ *(S. 512)* [1]). Kp_5: 137° (PATTERSON, *Soc.* **109**, 1160); Kp_9: 148°; Kp_{11}: 150°; Kp_{26}: 170° (CURTIUS, *J. pr.* [2] **95**, 214); Kp_{19}: 162° (TSCHUGAJEW, GLEBKO, *B.* **46**, 2758). D_4^{15}: 1,20990 (HOLMES, *Soc.* **103**, 2160); $D_4^{15,5}$: 1,2097 (PA.); $D_4^{19,7}$: 1,2054 (TSCH., GL.); D_4^{25}: 1,2041 (PEACOCK, *Soc.* **107**, 1564); D_4^t zwischen —23,0° (1,2484) und +223,5° (1,0003): PATTERSON, *Soc.* **109**, 1160. Viscosität bei 25°: 1,457 g/cm sec (THOLE, *Soc.* **103**, 25). Oberflächenspannung zwischen 25° (37,6) und 212,7° (20,2 dyn/cm): JAEGER, *Z. anorg. Ch.* **101**, 84. n_D^{25}: 1,4454 (PEACOCK). $[\alpha]_D^{19,7}$: +7,57° (TSCH., GL.); $[\alpha]_D^{20}$: +7,45°; $[\alpha]_D^{84,8}$: +11,44°; $[\alpha]_D^{98,7}$: +13,35° (LOWRY, DICKSON, *Soc.* **107**, 1181). Spezifische Drehung zwischen —23,0° und +223,5° für Licht verschiedener Wellenlänge: PATTERSON, *Soc.* **109**, 1160; vgl. auch LO., DI.; GROSSMANN, LANDAU, *Ph. Ch.* **75**, 142. Spezifische Drehung in Lösung für verschiedene Wellenlängen und Temperaturen: PATTERSON, *Soc.* **109**, 1160; LO., DI.; PA., STEVENSON, *Soc.* **97**, 2110; **101**, 241; PA., POLLOCK, *Soc.* **105**, 2325; GROSSMANN, *Ph. Ch.* **73**, 148; GR., LANDAU, *Ph. Ch.* **75**, 143; PEACOCK, *Soc.* **107**, 1564. Einfluß von Thioharnstoff und anorganischen Salzen auf die Drehung des Weinsäurediäthylesters und seiner wäßr. Lösungen: PA., ANDERSON, *Soc.* **101**, 1833; CLOUGH, *Soc.* **105**, 59. Magnetische Suszeptibilität: PASCAL, *Bl.* [4] **9**, 182. Fast unlöslich in Cyclohexan, mischbar mit Benzol (PA., FLECK, *Soc.* **97**, 1773). Dichte einiger Gemische mit Glycerin bei 15: HOLMES, *Soc.* **103**, 2160. Brechung von Gemischen mit Butyl- und Isobutylalkohol: PEACOCK, *Soc.* **107**, 1564. — Entwickelt im ultravioletten Licht ein Gasgemisch, das 28 Vol.-% CO,

[1]) Über Reindarstellung von Weinsäurediäthylester vgl. die nach dem Literatur-Schlußtermin des Ergänzungswerkes [1. I. 1920] veröffentlichten Arbeiten von LOWRY, CUTTER (*Soc.* **121**, 532) und PATTERSON (*Soc.* **121**, 1042).

30 Vol.-% CO_2 und 42 Vol.-% Kohlenwasserstoffe enthält (BERTHELOT, GAUDECHON, *C. r.* **153**, 385). Kinetik der Verseifung durch alkoh. Salzsäure: KAILAN, *Ph. Ch.* **85**, 753. Weinsäurediäthylester gibt mit $SOCl_2$ bei gewöhnlicher Temperatur linksdrehenden Thionylweinsäurediäthylester $OS\langle{}^{O-CH\cdot CO_2\cdot C_2H_5}_{O-CH\cdot CO_2\cdot C_2H_5}$ (Syst. No. 2970) (SCHILLER, *B.* **42**, 2017; MC KENZIE, BARROW, *Soc.* **99**, 1920); mit $SOCl_2$ in Gegenwart von Pyridin entsteht aktiver α.α'-Dichlor-bernsteinsäurediäthylester (DARZENS, SÉJOURNÉ, *C. r.* **154**, 1616). Weinsäurediäthylester kondensiert sich mit Chloral zu der rechtsdrehenden Verbindung $C_2H_5\cdot O_2C\cdot CH(OH)\cdot CH\cdot O\rangle CH\cdot CCl_3$ ($CO\cdot O$) oder $C_2H_5\cdot O_2C\cdot CH\cdot O\cdot CH\cdot CCl_3$ ($HO\cdot CH\cdot CO\cdot O$) (Syst. No. 2901) (PATTERSON, MC MILLAN, *Soc.* **101**, 795; vgl. auch GROSSMANN, LANDAU, *Ph. Ch.* **75**, 184).

Rechtsdrehender α.α'-Diacetoxy-bernsteinsäurediäthylester, Diacetyl-d-weinsäurediäthylester $C_{12}H_{18}O_8 = C_2H_5\cdot O_2C\cdot CH(O\cdot CO\cdot CH_3)\cdot CH(O\cdot CO\cdot CH_3)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ *(S. 514).* F: 67,0° (SCHEUER, *Ph. Ch.* **72**, 516, 525, 551, 579). Sublimiert im Luftstrom bei 90°; beginnt sich bei etwa 200° zu zersetzen (SCH.). D_4^{80}: 1,0828; $[\alpha]_D^{80,4}$: +6,015° (SCH.). Thermische Analyse, Dichte, Ausdehnungskoeffizient, Viscosität und optisches Drehungsvermögen der Gemische mit Äthylenbromid, Nitrobenzol, m-Nitro-toluol, Naphthalin und Phenol: SCH. Optische Drehung in Chloral und ihre Änderung mit der Zeit: PATTERSON, MC MILLAN, *Soc.* **101**, 793.

Rechtsdrehender α.α'-Bis-[trichloracetoxy]-bernsteinsäurediäthylester, Bis-[trichloracetyl]-d-weinsäurediäthylester $C_{12}H_{12}O_8Cl_6 = C_2H_5\cdot O_2C\cdot CH(O\cdot CO\cdot CCl_3)\cdot CH(O\cdot CO\cdot CCl_3)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus d-Weinsäurediäthylester und ca. 3 Mol Trichloracetylchlorid bei 24-stdg. Kochen (PATTERSON, DAVIDSON, *Soc.* **101**, 378). — Kp_{12-14}: 228—232°. Dichte D_4^t zwischen 15,2° (1,477) und 131° (1,335): P., D. $[\alpha]_D^t$ zwischen 20° (+13,5°) und 131° (+14,1°): P., D. $[\alpha]_D^t$ zwischen 12,5° (+6,9°) und 74,2° (+7,9°) (in Nitrobenzol; p = 5): P., D.

d-Weinsäuredipropylester $C_{10}H_{18}O_6 = CH_3\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot O_2C\cdot CH(OH)\cdot CH(OH)\cdot CO_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_3$ *(S. 516).* Kp_{17}: 173—174° (PATTERSON, *Soc.* **103**, 173). Dichte D_4^t zwischen 15,26° (1,1420) und 173,0° (0,987): P. $[\alpha]_D^t$ zwischen 16,5° (+12,22°) und 173,0° (+17,70°): P.

d-Weinsäurediisopropylester $C_{10}H_{18}O_6 = (CH_3)_2CH\cdot O_2C\cdot CH(OH)\cdot CH(OH)\cdot CO_2\cdot CH(CH_3)_2$ *(S. 517).* Kp_{16}: 157—158° (PATTERSON, *Soc.* **103**, 173). Dichte D_4^t zwischen 13,66° (1,1162) und 150° (0,9789): P. $[\alpha]_D^t$ zwischen 15,3° (+20,55°) und 173,0° (+24,63°): P.

d-Weinsäuredibutylester $C_{12}H_{22}O_6 = CH_3\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot O_2C\cdot CH(OH)\cdot CH(OH)\cdot CO_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_3$ *(S. 518).* F: 22°; Kp_{12}: 178° (FRANKLAND, GARNER, *Soc.* **115**, 651, 652). Dichte D_4^t zwischen 9° (1,1044) und 165° (0,969): FR., G. $[\alpha]_D^t$ zwischen 9° (+8,67°) und 165° (+15,69°): FR., G. Spezifische Drehung zwischen 9° und 165° für Licht verschiedener Wellenlängen: FR., G.

d-Weinsäurediisobutylester $C_{12}H_{22}O_6 = (CH_3)_2CH\cdot CH_2\cdot O_2C\cdot CH(OH)\cdot CH(OH)\cdot CO_2\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)_2$ *(S. 518).* F: 73—74°; Kp_{21}: 185° (PATTERSON, *Soc.* **103**, 174); Kp_8: 178° (P., *Soc.* **109**, 1161). $D_4^{73,3}$: 1,0309; $D_4^{77,7}$: 1,0105; D_4^{158}: 0,9317. $[\alpha]_D^t$ zwischen 20,0° (+17,75°) und 69,1° (+19,83°): P. Spezifische Drehung im homogenen Zustand und in Lösung für verschiedene Wellenlängen und Temperaturen: P.

Diacetyl-d-weinsäurediisobutylester $C_{16}H_{26}O_8 = (CH_3)_2CH\cdot CH_2\cdot O_2C\cdot CH(O\cdot CO\cdot CH_3)\cdot CH(O\cdot CO\cdot CH_3)\cdot CO_2\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)_2$ *(S. 518).* Kp_{11}: 183° (PATTERSON, MC ARTHUR, *Soc.* **107**, 814); $Kp_{3,5}$: 157° (P., *Soc.* **109**, 1169). Dichte D_4^t zwischen 13,7° (1,0898) und 202° (0,9066): P., MC A.; P. $[\alpha]_D^t$ zwischen 15,3° (+15,9°) und 179° (+17,52°): P., MC A. Optische Drehung im homogenen Zustande und in Lösung für verschiedene Wellenlängen und Temperaturen: P., MC A.; P.

Bis-[trichloracetyl]-d-weinsäurediisobutylester $C_{16}H_{20}O_8Cl_6 = (CH_3)_2CH\cdot CH_2\cdot O_2C\cdot CH(O\cdot CO\cdot CCl_3)\cdot CH(O\cdot CO\cdot CCl_3)\cdot CO_2\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Aus d-Weinsäurediisobutylester und ca. 5 Mol Trichloracetylchlorid bei 30-stdg. Kochen (PATTERSON, DAVIDSON, *Soc.* **101**, 379). — Kp_4: 208°. Dichte D_4^t zwischen 18,2° (1,3589) und 157° (1,2140): P., D. $[\alpha]_D^t$ zwischen 18,2° (+16,7°) und 157° (+16,12°): P., D.; $[\alpha]_D^t$ zwischen 13,6° (+9,41°) und 91,9° (+11,55°) (in Nitrobenzol; p = 5): P., D.

Rechtsdrehender α.α'-Dimethoxy-bernsteinsäure-di-d-amylester $C_{16}H_{30}O_6 = CH_3\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)\cdot CH_2\cdot O_2C\cdot CH(O\cdot CH_3)\cdot CH(O\cdot CH_3)\cdot CO_2\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)\cdot CH_2\cdot CH_3$. *B.* Aus rechtsdrehender α.α'-Dimethoxy-bernsteinsäure und linksdrehendem Amylalkohol beim Einleiten von HCl (24 Stdn. in der Kälte, 3—4 Tage bei 100°) (PATTERSON, PATTERSON, *Soc.* **107**, 152). — Kp_3: ca. 170°. Dichte D_4^t zwischen 15,7° (1,0169) und 99,6° (0,9460): P., P. $[\alpha]_D^t$ zwischen 15° (+77,62°) und 136° (+66,01°): P., P.

d-Weinsäure-diisoamylester, d-Weinsäure-di-g-amylester $C_{14}H_{26}O_6 = C_5H_{11}\cdot O_2C\cdot CH(OH)\cdot CH(OH)\cdot CO_2\cdot C_5H_{11}$. *B.* Aus d-Weinsäure und g-Amylalkohol in Gegenwart von HCl (PATTERSON, *Soc.* **103**, 175). — Kp_{16}: 195°. Dichte D_4^t zwischen 14,75° (1,0631) und 167° (0,9278): P. $[\alpha]_D^t$ zwischen 15,6° (+11,32°) und 175° (+16,69°): P.

d-Weinsäure-di-n-heptylester $C_{18}H_{34}O_6 = CH_3\cdot[CH_2]_6\cdot O_2C\cdot CH(OH)\cdot CH(OH)\cdot CO_2\cdot [CH_2]_6\cdot CH_3$. *B.* Aus d-Weinsäure und prim.-n-Heptylalkohol bei Gegenwart von HCl (FRANKLAND, GARNER, *Soc.* **115**, 636). — F: 35—35,5°. Kp_{12}: 228°. D_4^t zwischen 41,0° (0,9985) und 131,1° (0,9283): FR., G. $[\alpha]_D^t$ zwischen 44,5° (+9,17°) und 168° (+12,12°): FR., G. Spezifische Drehung zwischen 44,5° und 168° für Licht verschiedener Wellenlänge: FR., G.

d-Weinsäure-di-n-octylester $C_{20}H_{38}O_6 = CH_3\cdot[CH_2]_7\cdot O_2C\cdot CH(OH)\cdot CH(OH)\cdot CO_2\cdot [CH_2]_7\cdot CH_3$. *B.* Aus d-Weinsäure und prim.-n-Octylalkohol bei Gegenwart von HCl (FRANKLAND, GARNER, *Soc.* **115**, 659). — F: 41—42°. Kp_{16}: 252°. D_4^t zwischen 54,1° (0,9746) und 135,1° (0,9112): FR., G. $[\alpha]_D^t$ zwischen 45° (+8,51°) und 165° (+11,33°): FR., G. Spezifische Drehung zwischen 45° und 165° für Licht verschiedener Wellenlängen: FR., G.

d-Weinsäure-äthylester-dl-sek.-n-octylester $C_{14}H_{26}O_6 = C_2H_5\cdot O_2C\cdot CH(OH)\cdot CH(OH)\cdot CO_2\cdot CH(CH_3)\cdot[CH_2]_5\cdot CH_3$. *B.* Aus d-Weinsäurediäthylester im Überschuß und dl-Methyl-n-hexyl-carbinol in Gegenwart von HCl (PICKARD, KENYON, *Soc.* **99**, 68). — Fast geruchloses Öl. Kp_7: 187—190°. D_4^{17}: 1,0568. $[\alpha]_D^{17}$: +8,55°.

d-Weinsäure-di-d-sek.-n-octylester $C_{20}H_{38}O_6 = CH_3\cdot[CH_2]_5\cdot CH(CH_3)\cdot O_2C\cdot CH(OH)\cdot CH(OH)\cdot CO_2\cdot CH(CH_3)\cdot[CH_2]_5\cdot CH_3$. *B.* Aus d-Weinsäurediäthylester und d-Methyl-n-hexyl-carbinol in Gegenwart von HCl (PICKARD, KENYON, *Soc.* **99**, 68). — Kp_6: 202—210°. D_4^{17}: 1,0165. $[\alpha]_D^{17}$: +24,06°.

d-Weinsäure-di-l-sek.-n-octylester $C_{20}H_{38}O_6 = CH_3\cdot[CH_2]_5\cdot CH(CH_3)\cdot O_2C\cdot CH(OH)\cdot CH(OH)\cdot CO_2\cdot CH(CH_3)\cdot[CH_2]_5\cdot CH_3$. *B.* Aus d-Weinsäurediäthylester und l-Methyl-n-hexyl-carbinol in Gegenwart von HCl (PICKARD, KENYON, *Soc.* **99**, 68). — D_4^{17}: 1,0171. $[\alpha]_D^{17}$: —1,93°.

d-Weinsäure-di-dl-sek.-n-octylester $C_{20}H_{38}O_6 = CH_3\cdot[CH_2]_5\cdot CH(CH_3)\cdot O_2C\cdot CH(OH)\cdot CH(OH)\cdot CO_2\cdot CH(CH_3)\cdot[CH_2]_5\cdot CH_3$ *(S. 519)*. *B.* Aus d-Weinsäure und dl-sek.-n-Octylalkohol beim Durchleiten von HCl bei 100° (PATTERSON, *Soc.* **103**, 175). Analog aus d-Weinsäurediäthylester (PICKARD, KENYON, *Soc.* **99**, 68). — Kp_{15}: 239°; Kp_3: 194° (PA.). D_4^{17}: 1,0148 (PI., K.); Dichte D_4^t zwischen 18,6° (1,0006) und 100,1° (0,9353): PA. $[\alpha]_D^{17}$: +11,02° (PI., K.); $[\alpha]_D^t$ zwischen 16,4° (+10,25°) und 179,0° (+13,64°): PA.

d-Weinsäurediallylester $C_{10}H_{14}O_6 = CH_2:CH\cdot CH_2\cdot O_2C\cdot CH(OH)\cdot CH(OH)\cdot CO_2\cdot CH_2\cdot CH:CH_2$. *B.* Aus d-Weinsäure bei wiederholtem Kochen mit Allylalkohol (PATTERSON, *Soc.* **103**, 174). — Kp_{20}: 191°; Kp_{10}: 171°. Dichte D_4^t zwischen 26,6° (1,1874) und 148,5° (1,0669): P. $[\alpha]_D^t$ zwischen 15,6° (+15,28°) und 168,0° (+18,44°): P.

Rechtsdrehendes α.α'-Dimethoxy-bernsteinsäuredichlorid $C_6H_8O_4Cl_2 = ClOC\cdot CH(O\cdot CH_3)\cdot CH(O\cdot CH_3)\cdot COCl$. *B.* Aus rechtsdrehender α.α'-Dimethoxy-bernsteinsäure und PCl_5 in Benzol (PURDIE, YOUNG, *Soc.* **97**, 1532). — Prismen (aus Äther). F: 90—93°. $[\alpha]_D^{20}$: +79,85° (in Aceton; c = 5), +56,87° (in Chloroform; c = 1), +104,14° (in Benzol; c = 2).

d-Weinsäuremonoamid, d-Tartramidsäure $C_4H_7O_5N = H_2N\cdot CO\cdot CH(OH)\cdot CH(OH)\cdot CO_2H$ *(S. 520)*. *B.* Man sättigt eine absolut-alkoholische Lösung von d-Weinsäurediäthylester mit NH_3 bei 0°, verseift das erhaltene Produkt auf dem Wasserbade mit 1 n-Natronlauge (1 Mol) und fällt das Calciumsalz mit $CaCl_2$ aus (WEERMAN, *R.* **37**, 46). — Krystalle (aus Wasser). Rhombisch-bisphenoidisch (PASTEUR, *A. ch.* [3] **38**, 454; *Groth, Ch. Kr.* **3**, 302, 308; W.). F: 171—172°; $[\alpha]_D^{18}$: +63,7° (in Wasser; p = 3) (W.). — Das Calciumsalz gibt bei Einw. von neutraler NaOCl-Lösung u. a. Calciummesoxalat(?) (W.). — $Ca(C_4H_6O_5N)_2 + 6(?)H_2O$. $[\alpha]_D^{18}$: +59,5° (0,42 g in 22,7 g wäßriger übersättigter Lösung) (W.).

Rechtsdrehendes α.α'-Dimethoxy-bernsteinsäuremonoamid $C_6H_{11}O_5N = H_2N\cdot CO\cdot CH(O\cdot CH_3)\cdot CH(O\cdot CH_3)\cdot CO_2H$. *B.* Aus rechtsdrehendem α.α'-Dimethoxy-bernsteinsäureanhydrid und NH_3 in Äther (YOUNG, *Soc.* **105**, 1233). — Prismen (aus Alkohol). F: 185°. $[\alpha]_D^{20}$: +89,89° (in Wasser; c = 1), +103,45° (in Alkohol; c = 1). Ziemlich löslich in Wasser, schwer in Alkohol, unlöslich in Aceton. — Liefert beim Erhitzen mit Acetylchlorid rechtsdrehendes α.α'-Dimethoxy-succinimid.

d-Weinsäureäthylesteramid, d-Tartramidsäureäthylester $C_6H_{11}O_5N = H_2N\cdot CO\cdot CH(OH)\cdot CH(OH)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Neben d-Weinsäurediamid beim Einleiten von NH_3 in eine absolut-alkoholische Lösung von d-Weinsäurediäthylester (WEERMAN, *R.* **37**, 46). — Blättchen. F: 136—137°. Ist leichter löslich in Wasser und Alkohol als d-Weinsäurediamid.

d-Weinsäurediamid, d-Tartramid $C_4H_8O_4N_2 = H_2N\cdot CO\cdot CH(OH)\cdot CH(OH)\cdot CO\cdot NH_2$ *(S. 520)*. $[\alpha]_D^t$ zwischen 17° (+111,5°) und 37° (+110,8°) (in Wasser; p = 0,99): CLOUGH, *Soc.* **105**, 60. Einfluß von NaCl und $BaBr_2$ auf die Drehung der wäßr. Lösung: CL.

d-Weinsäuredihydrazid $C_4H_{10}O_4N_4 = H_2N\cdot NH\cdot CO\cdot CH(OH)\cdot CH(OH)\cdot CO\cdot NH\cdot NH_2$ *(S. 520)*. *B.* Aus Weinsäurediäthylester und Hydrazinhydrat in Alkohol (CURTIUS, *J. pr.*

[2] **95**, 214). — $C_4H_{10}O_4N_4 + 2HCl$. Krystalle. Leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol, unlöslich in Äther.

Diacetylverbindung des d-Weinsäuredihydrazids $C_8H_{14}O_6N_4 = CH_3 \cdot CO \cdot NH \cdot NH \cdot CO \cdot CH(OH) \cdot CH(OH) \cdot CO \cdot NH \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Aus d-Weinsäuredihydrazid und Essigsäureanhydrid auf dem Wasserbad (CURTIUS, *J. pr.* [2] **95**, 218). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 216°. Leicht löslich in Wasser und Eisessig, schwer in Alkohol, unlöslich in Äther.

Rechtsdrehendes α.α′**-Dimethoxy-bernsteinsäuredihydrazid** $C_6H_{14}O_4N_4 = H_2N \cdot NH \cdot CO \cdot CH(O \cdot CH_3) \cdot CH(O \cdot CH_3) \cdot CO \cdot NH \cdot NH_2$. *B.* Aus rechtsdrehendem α.α′-Dimethoxy-bernsteinsäuredimethylester und Hydrazinhydrat in siedendem Alkohol (YOUNG, *Soc.* **105**, 1234). — Prismen (aus Alkohol). F: 173—175° (Zers.). Sehr leicht löslich in Wasser, schwer in kaltem Alkohol, unlöslich in Äther, Chloroform, Benzol. Ist hygroskopisch. $[\alpha]_D^{20}$: +130,25° (in Wasser; c = 1).

Rechtsdrehendes α.α′**-Diäthoxy-bernsteinsäuredihydrazid** $C_8H_{18}O_4N_4 = H_2N \cdot NH \cdot CO \cdot CH(O \cdot C_2H_5) \cdot CH(O \cdot C_2H_5) \cdot CO \cdot NH \cdot NH_2$. *B.* Aus rechtsdrehendem α.α′-Diäthoxy-bernsteinsäuredimethylester und Hydrazinhydrat in siedendem Alkohol (YOUNG, *Soc.* **105**, 1237). — F: 159—160° (Zers.). $[\alpha]_D^{20}$: +123,13° (in Wasser; c = 1).

d-Weinsäurediazid $C_4H_4O_4N_6 = N_3 \cdot CO \cdot CH(OH) \cdot CH(OH) \cdot CO \cdot N_3$. *B.* Aus salzsaurem Weinsäuredihydrazid und $NaNO_2$ in Wasser (CURTIUS, *J. pr.* [2] **95**, 220). — Krystalle. F: 66° (Zers.). Verpufft bei raschem Erhitzen lebhaft. Leicht löslich in Wasser, Alkohol und Aceton, ziemlich leicht in Äther, unlöslich in Benzol, Chloroform, Ligroin. — Gibt beim Erwärmen mit Wasser oder Alkohol in äther. Lösung Glyoxal.

b) ***l-Weinsäure*** $C_4H_6O_6 = HO_2C \cdot CH(OH) \cdot CH(OH) \cdot CO_2H$ *(S. 520)* (Konfiguration entsprechend Formel II, S. 169). *B.* Aus parasaccharinsaurem Barium oder Parasaccharin (vgl. S. 168) bei Oxydation mit konz. Salpetersäure (KILIANI, LOEFFLER, *B.* **37**, 3614; K., *B.* **44**, 112 Anm. 3). — Elektrische Leitfähigkeit wäßr. Lösungen zwischen 0° und 35°: WIGHTMAN, JONES, *Am.* **46**, 84. Zerstäubungs-Elektrizität von l-Weinsäure enthaltenden Gemischen: CHRISTIANSEN, *Ann. Phys.* [4] **59**, 96. — Verhalten beim Schmelzen mit Zimtsäurechlorid: ERLENMEYER, HILGENDORFF, *Bio. Z.* **77**, 78. Zersetzung durch Mycoderma cerevisiae: HERZOG, RIPKE, SALADIN, *H.* **73**, 299. Über die Zersetzung durch Hefe unter Bildung von CO_2 vgl. KARCZAG, *Bio. Z.* **38**, 517; VAN NIEL, VISSER'T HOOFT, *B.* **58**, 1607. l-Weinsäure wird im Organismus des Hundes, entgegen den Angaben von BRION (*H.* **25**, 283), in gleichem Betrage verbrannt wie d-Weinsäure (NEUBERG, SANEYOSHI, *Bio. Z.* **36**, 32). — $Sc(C_4H_4O_6)(OH) + 2H_2O$. Weißes Pulver. Gibt über H_2SO_4 1 Mol H_2O ab (CROOKES, *Chem. N.* **101**, 49; **102**, 98; *C.* **1910** II, 546).

l-Menthylaminsalz $2C_{10}H_{21}N + C_4H_6O_6$. Krystalle (aus Alkohol + Äther). F: 194° (PATTERSON, PATTERSON, *Soc.* **107**, 150). Leicht löslich in Alkohol und Methanol. $[\alpha]_D^{20,7}$: —42,0° (in Methanol; c = 1,3). — Cinchoninsalze. $C_{19}H_{22}ON_2 + C_4H_6O_6 + H_2O$. Nadeln. Sehr wenig löslich in Wasser; löslich in 338 Tln. absol. Alkohol von 19° (PASTEUR, *A. ch.* [3] **38**, 471; *J.* **1853**, 420). Ist triboluminescent (GERNEZ, *C. r.* **147**, 14; *A. ch.* [8] **15**, 554). — $2C_{19}H_{22}ON_2 + C_4H_6O_6 + 2H_2O$. Krystalle. Wird durch heißes Wasser gespalten (MARCKWALD, CHWOLLES, *B.* **31**, 786). — Saures Chinin-l-tartrat. Verliert das Krystallwasser (4,4%) bei 100° (P., *A. ch.* [3] **38**, 477; *J.* **1853**, 421). Ist leichter löslich in heißem Wasser als saures Chinin-d-tartrat. — Neutrales Chinin-l-tartrat. Ist triboluminescent (G., *C. r.* **147**, 14; *A. ch.* [8] **15**, 553). — Brucinsalze. $C_{23}H_{26}O_4N_2 + C_4H_6O_6 + 5H_2O$. Nadeln (P., *A. ch.* [3] **38**, 473; *J.* **1853**, 420). F: 228° (LADENBURG, *A.* **364**, 255). Dichte bei 20°: L. Verliert das Krystallwasser bei 100° fast quantitativ (P.). 100 g Wasser lösen bei 20° 1,06 g, bei 44° 4,04 g Salz (L.). Ist triboluminescent (G., *C. r.* **147**, 15; *A. ch.* [8] **15**, 554). — $2C_{23}H_{26}O_4N_2 + C_4H_6O_6 + 14H_2O$. Säulenförmige Krystalle (P., *A. ch.* [3] **38**, 475; *J.* **1853**, 420; L., *A.* **364**, 261). Wird bei 100° wasserfrei (P.). Ist triboluminescent (G., *C. r.* **147**, 15; *A. ch.* [8] **15**, 554). — Strychninsalze. $C_{21}H_{22}O_2N_2 + C_4H_6O_6 + 3H_2O$ (PASTEUR, *A. ch.* [3] **38**, 476; *J.* **1853**, 421). F: 218° (L., *A.* **364**, 233 Anm.). Wird bei 100° wasserfrei (P.). Ist triboluminescent (G.). — $2C_{21}H_{22}O_2N_2 + C_4H_6O_6 + 3^1/_2H_2O$ (P., *A. ch.* [3] **38**, 476; *J.* **1853**, 421). Nädelchen. F: 242° (LADENBURG, DOCTOR, *B.* **31**, 1970). Wird bei 100° wasserfrei (P.). Dichte bei 20°: L., D., *B.* **32**, 50; L., *A.* **364**, 238. Ist triboluminescent (G.). $[\alpha]_D^{20}$: —31,3634 + 1,3564 p (in wäßr. Lösung; p = Prozentgehalt der Lösung an wasserfreiem Salz) (L., D.). 100 Tle. Wasser lösen bei 19° 1,12 Tle., bei 42° 2,06 Tle. Salz (L.).

Linksdrehende α.α′**-Dimethoxy-bernsteinsäure** $C_6H_{10}O_6 = HO_2C \cdot CH(O \cdot CH_3) \cdot CH(O \cdot CH_3) \cdot CO_2H$. *B.* Aus linksdrehendem α.α′-Dimethoxy-bernsteinsäuredimethylester durch Hydrolyse mit $Ba(OH)_2$ (PATTERSON, PATTERSON, *Soc.* **107**, 154). — F: 154°.

l-Weinsäure-dimethylester $C_6H_{10}O_6 = CH_3 \cdot O_2C \cdot CH(OH) \cdot CH(OH) \cdot CO_2 \cdot CH_3$ *(S. 521)*. Lösungswärme eines äquimolekularen Gemisches mit der d-Form in Alkohol: VANZETTI, *R. A. L.* [5] **22** II, 331.

Linksdrehender α.α'-Dimethoxy-bernsteinsäuredimethylester $C_8H_{14}O_6 = CH_3 \cdot O_2C \cdot CH(O \cdot CH_3) \cdot CH(O \cdot CH_3) \cdot CO_2 \cdot CH_3$. *B.* Aus l-Weinsäuredimethylester, CH_3I und Ag_2O (PATTERSON, PATTERSON, *Soc.* **107**, 153). — Krystalle (aus Äther + Petroläther). F: 52°. α_D^{20}: —28,255° (l = 30,48 mm).

l-Weinsäurediäthylester $C_8H_{14}O_6 = C_2H_5 \cdot O_2C \cdot CH(OH) \cdot CH(OH) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. Kp_{19}: 162° (TSCHUGAJEW, GLEBKO, *B.* **46**, 2758). $D_4^{19,7}$: 1,2054. $[\alpha]_D^{19,7}$: —7,55°.

l-Weinsäurediisobutylester $C_{12}H_{22}O_6 = (CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot O_2C \cdot CH(OH) \cdot CH(OH) \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3)_2$. Dichte D_4^t zwischen 98,2° (1,0107) und 146,0° (0,9649): PATTERSON, *Soc.* **103**, 174. $[\alpha]_D^t$ zwischen 78,6° (—20,01°) und 148,7° (—20,29°): P.

Linksdrehender α.α'-Dimethoxy-bernsteinsäure-di-d-amylester $C_{16}H_{30}O_6 = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2 \cdot O_2C \cdot CH(O \cdot CH_3) \cdot CH(O \cdot CH_3) \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CH_3$. *B.* Aus linksdrehender α.α'-Dimethoxy-bernsteinsäure und linksdrehendem Amylalkohol bei Gegenwart von HCl (PATTERSON, PATTERSON, *Soc.* **107**, 154). — Kp_5: ca. 160°. Dichte D_4^t zwischen 16,3° (1,0161) und 75,1° (0,9663): P., P. $[\alpha]_D^t$ zwischen 17° (—71,21°) und 137° (—58,98°): P., P.

l-Weinsäure-di-d-sek.-n-octylester $C_{20}H_{38}O_6 = CH_3 \cdot [CH_2]_5 \cdot CH(CH_3) \cdot O_2C \cdot CH(OH) \cdot CH(OH) \cdot CO_2 \cdot CH(CH_3) \cdot [CH_2]_5 \cdot CH_3$. *B.* Aus l-Weinsäurediäthylester und d-Methyl-n-hexyl-carbinol in Gegenwart von HCl (PICKARD, KENYON, *Soc.* **99**, 68). — D_4^{17}: 1,0081. $[\alpha]_D^{17}$: +2,06°.

l-Weinsäure-di-l-sek-n-octylester $C_{20}H_{38}O_6 = CH_3 \cdot [CH_2]_5 \cdot CH(CH_3) \cdot O_2C \cdot CH(OH) \cdot CH(OH) \cdot CO_2 \cdot CH(CH_3) \cdot [CH_2]_5 \cdot CH_3$. *B.* Aus l-Weinsäurediäthylester und l-Methyl-n-hexyl-carbinol in Gegenwart von HCl (PICKARD, KENYON, *Soc.* **99**, 68). — D_4^{17}: 1,0059. $[\alpha]_D^{17}$: —24,20°.

l-Weinsäure-di-dl-sek.-n-octylester $C_{20}H_{38}O_6 = CH_3 \cdot [CH_2]_5 \cdot CH(CH_3) \cdot O_2C \cdot CH(OH) \cdot CH(OH) \cdot CO_2 \cdot CH(CH_3) \cdot [CH_2]_5 \cdot CH_3$. *B.* Aus l-Weinsäurediäthylester und dl-Methyl-n-hexyl-carbinol in Gegenwart von HCl (PICKARD, KENYON, *Soc.* **99**, 68). — D_4^{17}: 1,0069. $[\alpha]_D^{17}$: —11,00°.

c) ***Inaktive spaltbare Weinsäure, dl-Weinsäure, Traubensäure*** $C_4H_6O_6 = HO_2C \cdot CH(OH) \cdot CH(OH) \cdot CO_2H$ *(S. 522)*. (Konfiguration entsprechend Formel I + II auf S. 169). *B.* Durch Oxydation von Fumarsäure mit $NaClO_3$ in wäßr. Lösung bei Gegenwart von OsO_4 (HOFMANN, EHRHART, SCHNEIDER, *B.* **46**, 1667). Durch Oxydation von muconsaurem Natrium mit $KMnO_4$ in wäßr. Lösung (BEHREND, *B.* **49**, 1000; B., HEYER, *A.* **418**, 298). Aus Benzochinon bei der elektrolytischen Oxydation in schwefelsaurer Lösung (KEMPF, *J. pr.* [2] **83**, 330, 393). Durch elektrolytische Reduktion von Glyoxylsäure in neutraler oder alkalischer Lösung (Royal Baking Powder Company, D. R. P. 292865; *C.* **1916** II, 245; *Frdl.* **12**, 905). — Zur Darstellung aus d-Weinsäure durch Racemisierung mit Natronlauge vgl. Organic Syntheses **6** [New York 1926], S. 82.

Dampfdruck der 1 Mol H_2O enthaltenden Krystalle: PARTINGTON, *Soc.* **99**, 471. Viscosität der dl-Weinsäure und eines d-Weinsäure-dl-Weinsäure-Gemisches in Wasser: DUNSTAN, THOLE, *Soc.* **97**, 1256. Quantitative Messung der ultravioletten Absorption in wäßr. Lösung: BIELECKI, HENRI, *B.* **46**, 2599. Elektrische Leitfähigkeit wäßr. Lösungen bei 25°: BÖESEKEN, *R.* **37**, 182; zwischen 0° und 65°: WHITE, JONES, *Am.* **44**, 179; SMITH, J., *Am.* **50**, 19. Beeinflussung der elektrischen Leitfähigkeit in wäßr. Lösung durch Borsäure: BÖ. Dissoziationskonstante der 1. Stufe k_1 bei 25°: $10,2 \times 10^{-4}$ (HOLMBERG, *J. pr.* [2] **84**, 166), $10,8 \times 10^{-4}$ (WH., J.), $10,3 \times 10^{-4}$ (BÖ.); der zweiten Stufe k_2 bei 25°: $4,0 \times 10^{-5}$ (H.). Zerstäubungs-Elektrizität von dl-Weinsäure enthaltenden Gemischen: CHRISTIANSEN, *Ann. Phys.* [4] **59**, 96.

Färbt sich mit Manganioxydhydrat braun; beim Erwärmen entsteht Glyoxal (BÖESEKEN, VERKADE, *C.* **1917** I, 849). Zersetzung von Traubensäure durch Hefe unter Bildung von CO_2: KARCZAG, *Bio. Z.* **38**, 517; vgl. VAN NIEL, VISSER'T HOOFT, *B.* **58**, 1607. Zersetzung durch verschiedene Pilze: HERZOG, RIPKE, *H.* **73**, 284. {Verhalten der Traubensäure im Tierkörper: BRION, *H.* **25**, 283}; vgl. dagegen NEUBERG, SANEYOSHI, *Bio. Z.* **36**, 32. Ammoniumracemat liefert bei Durchströmung der isolierten Hundeleber Acetessigsäure (OHTA, *Bio. Z.* **45**, 168; vgl. indessen O. FÜRTH, Lehrbuch der physiologischen und pathologischen Chemie, Bd. II [Leipzig 1928], S. 391 Anm. 5). — Nachweis als p-Nitro-benzylester (F: 147,6°): LYMAN, REID, *Am. Soc.* **39**, 709.

Salze. $KC_4H_5O_6$. Spezifische Wärme zwischen 0° und 19°: 0,2348 cal/g (BRÖNSTED, *Z. El. Ch.* **18**, 716). — $K_2C_4H_4O_6 + 2H_2O$. Aus einer warmen wäßr. Lösung von dl-weinsaurem Kalium krystallisiert nach Zusatz von 1 Mol l-Äpfelsäure ein Gemisch von saurem dl-weinsaurem und saurem d-weinsaurem Kalium aus (MC KENZIE, *Soc.* **107**, 440). — Über Kupferalkalisalze vgl. PICKERING, *Soc.* **101**, 1614, 1625. — $Sc(C_4H_4O_6)(OH) + 4H_2O$. Krystallinisches Pulver. Gibt bei 115° 1 Mol H_2O ab (CROOKES, *Chem. N.* **101**, 49; **102**, 97; *C.* **1910** II, 546). — $MnC_4H_4O_6 + 2H_2O$. Wird bei 135° wasserfrei. 100 cm³ wäßr. Lösung enthalten bei 8° 0,018 g Mn (PI., *Soc.* **109**, 240, 242). — $FeC_4H_4O_6 + 5H_2O$. Gelb. Enthält bei 100° 1 H_2O, wird bei 150° wasserfrei unter geringer Zersetzung. 100 cm³ wäßr. Lösung enthalten bei 8° 0,045 g Fe (PI., *Soc.* **109**, 240, 242). — $CoC_4H_4O_6$. Carminrote Tafeln mit 1 H_2O. Wird bei 140° wasserfrei. 100 cm³ wäßr. Lösung enthalten bei 10° 0,027 g Co. Verhalten beim Kochen mit Wasser: PI., *Soc.* **107**, 945, 950, 953.

Saures Cinchoninsalz. Ist triboluminescent (GERNEZ, *C. r.* **147**, 14; *A. ch.* [8] **15**, 554). — **Neutrales Chininsalz.** Ist triboluminescent (G.). — **Brucinsalze.** $C_{23}H_{26}O_4N_2 + C_4H_6O_6 + 2^1/_2H_2O$. F: 240° (LADENBURG, *A.* **364**, 255; L., FISCHL, *B.* **40**, 2279). Dichte bei 20°: L. Ist triboluminescent (G., *C. r.* **147**, 15; *A. ch.* [8] **15**, 554). 100 Tle. Wasser lösen bei 20° 1,4 Tle., bei 44° 3,6 Tle. wasserfreies Salz (L.; L., F.). Wandelt sich in wäßr. Lösung gegen 44° in ein Gemisch aus saurem Brucin-d-tartrat und -l-tartrat um (L., F.). — $2C_{23}H_{26}O_4N_2 + C_4H_6O_6 + 9H_2O$. Nadeln (LADENBURG, *A.* **364**, 261; L., FISCHL, *B.* **40**, 2281). Ist triboluminescent (G.). — **Strychninsalze. Saures Strychninsalz.** Ist triboluminescent (G., *C. r.* **147**, 14; *A. ch.* [8] **15**, 554). — $2C_{21}H_{22}O_2N_2 + C_4H_6O_6 + 6^1/_2H_2O$. Monoklin (TÄUBER, *Z. Kr.* **33**, 82). F: 222° (L., *A.* **364**, 238). Dichte bei 20°: L.; L., DOCTOR, *B.* **32**, 50. Ist triboluminescent (G.). $[\alpha]_D^{20}$: —31,8792 + 3,7487p (in Wasser, für 0,5 bis 2%/₀ige Lösungen; p = Prozentgehalt der wäßr. Lösung an wasserfreiem Salz) (L.). 100 Tle. Wasser lösen bei 42° 3,92 Tle., bei 19° 1,90 Tle. wasserfreies Salz (L.; vgl. L., D., *B.* **31**, 1970). Wandelt sich in wäßr. Lösung bei 29,5° in ein Gemisch aus neutralem Strychnin-d-tartrat und -l-tartrat um (L.; vgl. dagegen DUTILH, *C.* **1910** II, 626).

dl-α.α'-Diäthoxy-bernsteinsäure $C_8H_{14}O_6 = HO_2C \cdot CH(O \cdot C_2H_5) \cdot CH(O \cdot C_2H_5) \cdot CO_2H$. *B.* Aus dl-α.α'-Diäthoxy-bernsteinsäurediäthylester durch Verseifung mit wäßrig-alkoholischer Kalilauge (MYLO, *B.* **44**, 3214). — Farbloses Öl. — $Ag_2C_8H_{12}O_6$. Krystallinisch.

dl-Weinsäuredimethylester, Traubensäuredimethylester, Dimethylracemat $C_6H_{10}O_6 = CH_3 \cdot O_2C \cdot CH(OH) \cdot CH(OH) \cdot CO_2 \cdot CH_3$ *(S. 527)*. Krystallisationsgeschwindigkeit: GRÓH, *B.* **45**, 1441. F: 89° (GRÓH, *B.* **45**, 1441), 89,5° (MITCHELL, SMITH, *Soc.* **103**, 494), 90° (BERNER, *Tidsskrift for Kemi* **16**, 109; *C.* **1919** III, 777). Siedepunkte zwischen 14,6 mm (156,4°) und 26,9 mm Druck (170,8°): GR.; Kp₂₀: 169° (M., SM.). Dichte D_4^t zwischen 89,6° (1,2604) und 159,2° (1,1878): M., SM. Viscosität der reinen Substanz bei 85°: 0,130 g/cm sec; Viscosität eines Gemisches mit d-Weinsäuredimethylester: THOLE, *Soc.* **103**, 25. Oberflächenspannung zwischen 89,6° (35,22) und 159,2° (28,83 dyn/cm): M., SM.; vgl. auch GR. Schmelzwärme: 35,2 cal/g (TAMMANN, *Ph. Ch.* **87**, 362). Verbrennungswärme bei konstantem Vol.: 3488,7 ± 0,5 cal/g (B.). Wärmetönung beim Lösen in Alkohol: VANZETTI, *R. A. L.* [5] **22** II, 331; B. — Traubensäuredimethylester gibt mit 1 Mol $SOCl_2$ bei 50° Thionyltraubensäuredimethylester (*Hptw.*, Syst. No. 2970) (SCHILLER, *B.* **42**, 2019), mit 2 Mol $SOCl_2$ in Gegenwart von Pyridin bei 70° dl-α.α'-Dichlor-bernsteinsäure-dimethylester (Ergw. Bd. II, S. 267) (DARZENS, SÉJOURNÉ, *C. r.* **154**, 1616).

dl-Weinsäurediäthylester, Traubensäurediäthylester, Diäthylracemat $C_8H_{14}O_6 = C_2H_5 \cdot O_2C \cdot CH(OH) \cdot CH(OH) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ *(S. 527)*. Viscosität bei 25°: 1,360 g/cm sec (THOLE, *Soc.* **103**, 25).

dl-α.α'-Diäthoxy-bernsteinsäurediäthylester $C_{12}H_{22}O_6 = C_2H_5 \cdot O_2C \cdot CH(O \cdot C_2H_5) \cdot CH(O \cdot C_2H_5) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Beim Erhitzen von Chlor- oder Brom-äthoxy-essigsäureäthylester mit Kupferpulver auf ca. 80° (MYLO, *B.* **44**, 3213). — Fast geruchloses Öl. Kp₁₂,₅: 140—143°.

dl-Weinsäure-di-d-sek.-n-octylester $C_{20}H_{38}O_6 = CH_3 \cdot [CH_2]_5 \cdot CH(CH_3) \cdot O_2C \cdot CH(OH) \cdot CH(OH) \cdot CO_2 \cdot CH(CH_3) \cdot [CH_2]_5 \cdot CH_3$. *B.* Aus dl-Weinsäurediäthylester und d-sek.-n-Octylalkohol in Gegenwart von HCl (PICKARD, KENYON, *Soc.* **99**, 68). — D_4^{17}: 1,0047. $[\alpha]_D^{17}$: +14,12°.

dl-Weinsäure-di-l-sek.-n-octylester $C_{20}H_{38}O_6 = CH_3 \cdot [CH_2]_5 \cdot CH(CH_3) \cdot O_2C \cdot CH(OH) \cdot CH(OH) \cdot CO_2 \cdot CH(CH_3) \cdot [CH_2]_5 \cdot CH_3$. *B.* Aus dl-Weinsäurediäthylester und l-sek.-n-Octylalkohol in Gegenwart von HCl (PICKARD, KENYON, *Soc.* **99**, 68). — D_4^{17}: 1,0058. $[\alpha]_D^{17}$: —14,03°.

d) ***Inaktive nicht spaltbare Weinsäure, Mesoweinsäure*** $C_4H_6O_6 = HO_2C \cdot CH(OH) \cdot CH(OH) \cdot CO_2H$ *(S. 528)*. (Konfiguration entsprechend Formel III, S. 169). *B.* Durch Oxydation von Maleinsäure mit $NaClO_3$ in wäßr. Lösung bei Gegenwart von OsO_4 (HOFMANN, EHRHART, SCHNEIDER, *B.* **46**, 1667). Mesoweinsäure entsteht in geringer Menge beim Erhitzen von Digitoxose mit verd. Salpetersäure (KILIANI, *B.* **48**, 346). — Elektrolytische Dissoziationskonstante der 1. Stufe k_1 bei 25°: $6,3 \times 10^{-4}$, der 2. Stufe k_2 bei 25°: $1,4 \times 10^{-5}$ (HOLMBERG, *J. pr.* [2] **84**, 166). Zerstäubungs-Elektrizität Mesoweinsäure enthaltender Gemische: CHRISTIANSEN, *Ann. Phys.* [4] **59**, 96. — Färbt sich mit Manganioxydhydrat braun (BÖESEKEN, VERKADE, *C.* **1917** I, 849). Zersetzung durch Hefe unter Bildung von CO_2: KARCZAG, *Bio. Z.* **38**, 517; vgl. VAN NIEL, VISSER'T HOOFT, *B.* **58**, 1607. — $CuC_4H_4O_6 + 2H_2O$. Hellblaue Krystallkrusten (KILIANI, *B.* **48**, 347). — $ZnC_4H_4O_6 + 3H_2O$. Krystallkrusten (KI.). — $Sc(C_4H_4O_6)(OH) + H_2O$. Weißer, körniger Niederschlag (CROOKES, *Chem. N.* **101**, 49; **102**, 98; *C.* **1910** II, 546). — **l-Menthylaminsalz** $2C_{10}H_{21}N + C_4H_6O_6$. Krystalle (aus Alkohol). F: 218° (PATTERSON, PATTERSON, *Soc.* **107**, 151). $[\alpha]_D^{20}$: —32,07° (in Methanol; c = 1,3).

Meso-α.α'-dimethoxy-bernsteinsäure $C_6H_{10}O_6 = HO_2C \cdot CH(O \cdot CH_3) \cdot CH(O \cdot CH_3) \cdot CO_2H$. *B.* Aus Meso-α.α'-dimethoxy-bernsteinsäuredimethylester bei der Hydrolyse mit

wäßr. Natronlauge auf dem Wasserbad (PATTERSON, PATTERSON, *Soc.* **107**, 155). — Krystalle (aus Wasser). F: 161°. Sehr leicht löslich in Wasser.

Mesoweinsäuremonomethylester $C_5H_8O_6$ =

$$\text{I. } CH_3\cdot O_2C\cdot \overset{OH}{\underset{H}{C}}—\overset{OH}{\underset{H}{C}}\cdot CO_2H \quad \text{und} \quad \text{II. } CH_3\cdot O_2C\cdot \overset{H}{\underset{OH}{C}}—\overset{H}{\underset{OH}{C}}\cdot CO_2H$$ *(S. 530).*

a) In freier Form rechtsdrehender Monomethylester (Konfiguration entsprechend Formel I oder II). — Strychninsalz. F: 97°. Leicht löslich in Wasser (MARCKWALD, KARCZAG, *B.* **42**, 1521).

b) In freier Form linksdrehender Monomethylester (Konfiguration entsprechend Formel II oder I). — Strychninsalz. Krystalle (aus heißem Wasser). F: 118—119°. Sehr wenig löslich in Wasser (M., K.).

Mesoweinsäuredimethylester $C_6H_{10}O_6 = CH_3\cdot O_2C\cdot CH(OH)\cdot CH(OH)\cdot CO_2\cdot CH_3$ *(S. 530).* F: 114° (BERNER, *Tidsskrift for Kemi* **16**, 120; *C.* **1919** III, 777). Sublimiert unter 0,04 mm Druck bei 98°. Wärmetönung beim Lösen in Alkohol: B.

Meso-α.α'-dimethoxy-bernsteinsäuredimethylester $C_8H_{14}O_6 = CH_3\cdot O_2C\cdot CH(O\cdot CH_3)\cdot CH(O\cdot CH_3)\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Aus Silbermesotartrat, CH_3I und Ag_2O beim Erhitzen auf dem Wasserbad (PATTERSON, PATTERSON, *Soc.* **107**, 154). — Krystalle (aus Äther). F: 68°. Sehr wenig löslich in Petroläther.

Meso-α.α'-dimethoxy-bernsteinsäure-di-d-amylester $C_{16}H_{30}O_6 = CH_3\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)\cdot CH_2\cdot O_2C\cdot CH(O\cdot CH_3)\cdot CH(O\cdot CH_3)\cdot CO_2\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)\cdot CH_2\cdot CH_3$. *B.* Aus Meso-α.α'-dimethoxy-bernsteinsäure und linksdrehendem Amylalkohol beim Einleiten von HCl (PATTERSON, PATTERSON, *Soc.* **107**, 155). — Kp_3: 155°. Dichte D_4^t zwischen 17,6° (1,0193) und 99,2° (0,9479): P., P. $[\alpha]_D^t$ zwischen 17° (+3,84°) und 91,6° (+3,65°): P., P.

2. Oxycarbonsäuren $C_5H_8O_6$.

1. ***1.2-Dioxy-propan-dicarbonsäure-(1.3), α.β-Dioxy-glutarsäure*** $C_5H_8O_6 = HO_2C\cdot CH(OH)\cdot CH(OH)\cdot CH_2\cdot CO_2H$ *(S. 531).* Zur Konfiguration der verschiedenen α.β-Dioxy-glutarsäuren vgl. KILIANI, *B.* **48**, 348; **55**, 89.

a) Inaktive α.β-Dioxy-glutarsäure aus Glutaconsäure $C_5H_8O_6 = HO_2C\cdot CH(OH)\cdot CH(OH)\cdot CH_2\cdot CO_2H$ *(S. 531).* Chininsalz. Nadeln (KILIANI, LOEFFLER, *B.* **38**, 3625).

b) Aktive α.β-Dioxy-glutarsäure aus „Metasaccharopentose" $C_5H_8O_6 = HO_2C\cdot CH(OH)\cdot CH(OH)\cdot CH_2\cdot CO_2H$ *(S. 531).* Chininsalz $2C_{20}H_{24}O_2N_2 + C_5H_8O_6 + 7(?)H_2O$. Nadelbüschel (aus Wasser). F: 158—160° (KILIANI, LOEFFLER, *B.* **38**, 3626).

c) Aktive α.β-Dioxy-glutarsäure aus Digitoxonsäure $C_5H_8O_6 = HO_2C\cdot CH(OH)\cdot CH(OH)\cdot CH_2\cdot CO_2H$ *(S. 531).* *B.* Aus Digitoxose beim Erwärmen mit verd. Salpetersäure (D: 1,2) bis 90°, neben etwas Mesoweinsäure (KILIANI, *B.* **48**, 347). — $[\alpha]_D$: +4,8° (in Wasser; c = 7). — $BaC_5H_6O_6$. Amorph. — Chininsalz $2C_{20}H_{24}O_2N_2 + C_5H_8O_6 + 5H_2O$. Nadeln (aus Wasser). F: 160° (K.).

2. ***1.3-Dioxy-propan-dicarbonsäure-(1.3), α.α'-Dioxy-glutarsäure*** $C_5H_8O_6 = HO_2C\cdot CH(OH)\cdot CH_2\cdot CH(OH)\cdot CO_2H$[1]).

a) Inaktive α.α'-Dioxy-glutarsäure *(S. 531).* *B.* Entsteht im Gemisch mit der entsprechenden Lactonsäure $C_5H_6O_5$ bei 36-stdg. Erwärmen des Lactons der Erythro-α.γ.δ-trioxy-n-valeriansäure (Syst. No. 2527; vgl. a. Ergw. Bd. III/IV, S. 147) mit Salpetersäure (D: 1,21) auf 45—50° (NEF, *A.* **376**, 25, 49; vgl. auch KILIANI, *B.* **44**, 110). — Das Gemisch krystallisiert in Tafeln und schmilzt unter Wasserverlust bei 120—130°, erstarrt dann wieder und schmilzt abermals gegen 170° (N.). — Chininsalz. Nadeln (aus Wasser). F: 162°; verliert bei 105° 4 Mol Wasser (K., LOEFFLER, *B.* **38**, 3624). — Saures Brucinsalz $2C_{23}H_{26}O_4N_2 + 2C_5H_8O_6 + H_2O$. Säulen (aus Wasser). F: 238° (Zers.); $[\alpha]_D$: —29,3° (in Wasser; c = 2) (K., MATTHES, *B.* **40**, 1240). — Neutrales Brucinsalz $2C_{23}H_{26}O_4N_2 + C_5H_8O_6$. Blättchen (aus verd. Alkohol + Äther). F: 222—223° (nach dem Trocknen bei 100°) (K., M.).

b) Inaktive α.α'-Dioxy-glutarsäure von Baer, Blum. *B.* Beim Kochen von α.α-Dibrom-glutarsäure (unbekannt, ob höher- oder niedrigerschmelzende α.α'-Dibrom-glutarsäure) mit Wasser oder Alkalien (BAER, BLUM, *Ar. Pth.* **65**, 7). — Schmilzt bei 127° zu einer trüben Flüssigkeit, die bei 136° klar wird. — $CaC_5H_6O_6$. Krystalle.

---

[1]) Zur Konfiguration dieser Verbindungen vgl. a. nach dem Literatur-Schlußtermin des Ergänzungswerkes [1. I. 1920] INGOLD, *Soc.* **119**, 312. Die dort angestellten Betrachtungen sind indessen nicht beweiskräftig, da weder die Konfiguration der Dibromcyclopentandiole feststeht, noch Anhaltspunkte dafür bestehen, daß die Ringaufspaltung normal, d. h. ohne Umkehrung erfolgt.

c) **Rechtsdrehende** *a.a'*-**Dioxy-glutarsäure** *(S. 531)*. — **Chininsalz** $2C_{20}H_{24}O_2N_2 + C_5H_8O_6 + 4H_2O$. Nadeln. F: 156°; verliert im Vakuum 3 Mol Krystallwasser, das letzte Mol entweicht bei 100° (KILIANI, MATTHES, *B.* **40**, 1242). — **Saures Brucinsalz.** Säulen. Verliert bei 100° 3½ Mol Krystallwasser; F: 151°; $[\alpha]_D$: —24,4° (in Wasser; c = 2) (K., M.). — **Neutrales Brucinsalz.** Säulen. F: 128—129°; verliert bei 100° 7 Mol Krystallwasser und schmilzt dann bei 203° (K., M.).

d) **Linksdrehende** *a.a'*-**Dioxy-glutarsäure.** *B.* Aus dem Lacton der d-Threo-*a.γ.δ*-trioxy-valeriansäure bei 2-tägigem Erwärmen mit Salpetersäure (D: 1,21) auf 45—50° (NEF, *A.* **376**, 22). — Krystalle (aus Äther). F: 135°. $[\alpha]_D^{20}$: —2,6° (in Wasser; p = 4). — **Natriumsalz.** $[\alpha]_D^{20}$: +22,3° (in Wasser; p = 4).

3. Oxycarbonsäuren $C_6H_{10}O_6$.

1. ***1.4-Dioxy-butan-dicarbonsäure-(1.4), a.a'-Dioxy-adipinsäure*** $C_6H_{10}O_6$ = $HO_2C \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(OH) \cdot CO_2H$.

a) ***Inaktive nicht spaltbare a.a'-Dioxy-adipinsäure, Meso-a.a'-dioxy-adipinsäure*** $C_6H_{10}O_6 = HO_2C \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(OH) \cdot CO_2H$ *(S. 533)*. *B.* Durch Kochen von hochschmelzender *a.a'*-Dibrom-adipinsäure mit alkoh. Kalilauge (LE SUEUR, HAAS, *Soc.* **97**, 181). — Liefert bei 3-stdg. Erhitzen mit Wasser im Rohr auf 200° hochschmelzende Tetrahydrofuran-dicarbonsäure-(2.5).

b) ***Derivat einer 1.4-Dioxy-butan-dicarbonsäure-(1.4) von ungewisser sterischer Zugehörigkeit.***

a.a'-**Diacetoxy-adipinsäurediäthylester** $C_{14}H_{22}O_8 = C_2H_5 \cdot O_2C \cdot CH(O \cdot CO \cdot CH_3) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(O \cdot CO \cdot CH_3) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. Existiert in einer festen und einer nicht näher beschriebenen flüssigen Form. — *B.* Aus *a.a'*-Dibrom-adipinsäurediäthylester (F: 65°) und Kaliumacetat in Eisessig bei 8-stdg. Erhitzen auf 160° (STEPHEN, WEIZMANN, *Soc.* **103**, 272). — Nadeln (aus Alkohol). F: 73°. Kp_{60}: 195°.

2. ***2.3-Dioxy-butan-dicarbonsäuren-(2.3)*** $C_6H_{10}O_6 = HO_2C \cdot C(CH_3)(OH) \cdot C(CH_3)(OH) \cdot CO_2H$.

a) **Niedrigschmelzendes 2.3-Dioxy-butan-dicarbonsäure-(2.3)-dinitril, niedrigschmelzendes Diacetyl-bis-cyanhydrin** $C_6H_8O_2N_2 = NC \cdot C(CH_3)(OH) \cdot C(CH_3)(OH) \cdot CN$ *(S. 535)*. *B.* Aus wasserfreier Blausäure in Äther und Diacetyl in Gegenwart von Kaliumcarbonat (DIELS, STRAUMER, *B.* **45**, 2949). Aus der heißen wäßrigen Lösung der hochschmelzenden Form (s. u.) beim Abkühlen (D., ST.). — Krystalle (aus Äther). F: ca. 110° (Zers.). — Geht beim Kochen mit Salpetersäure (D: 1,4) in die hochschmelzende Form (s. u.) über. Liefert beim Erwärmen mit rauchender Salzsäure im Rohr auf 40—42° die hochschmelzende Form, Dimethylmesoweinsäureimid (?) (s. u.) und eine bei ca. 245° (Zers.) schmelzende Verbindung. Wird von Alkalien unter Bildung von p-Xylochinon zersetzt. Gibt mit konzentriertem wäßrigem Ammoniak bei 0° *a.a'*-Diamino-*a.a'*-dimethyl-bernsteinsäuredinitril und eine Verbindung $C_{12}H_{20}O_3N_6$ (s. u.) (D., OTSUKI, *B.* **46**, 1880). Mit Acetylchlorid und H_2SO_4 entsteht ein Diacetat (s. S. 185).

Verbindung $C_{12}H_{20}O_3N_6$. *B.* Aus dem niedrigschmelzenden Diacetyl-bis-cyanhydrin mit konzentriertem wäßrigem Ammoniak bei 0° (DIELS, OTSUKI, *B.* **46**, 1880). — Tafeln (aus verd. Salzsäure durch NH_3). F: 234° (Zers.). Leicht löslich in verd. Salzsäure, weniger in verd. Schwefelsäure und Eisessig, fast unlöslich in Wasser, Natronlauge, Ammoniak und den meisten gebräuchlichen Lösungsmitteln.

Dimethylmesoweinsäureimid (?) $C_6H_9O_4N$ = $\begin{array}{c} HO \cdot C(CH_3) — C(CH_3) \cdot OH \\ | \qquad\qquad | \\ CO — NH — CO \end{array}$ (?). *B.* Beim Erwärmen des niedrigschmelzenden Diacetyl-bis-cyanhydrins mit rauchender Salzsäure im Rohr auf 40—42° (DIELS, STRAUMER, *B.* **45**, 2951). — Krystalle (aus Wasser). F: 171°. Leicht löslich in heißem Wasser, Alkohol, Aceton, ziemlich schwer in kaltem Wasser, fast unlöslich in Petroläther, Ligroin, Benzol. — Die Dämpfe der bei der Reduktion mit Zinkstaub entstehenden Produkte färben einen mit HCl befeuchteten Fichtenspan tief kirschrot. Verhalten gegen Kalilauge: D., STR.

b) **Hochschmelzendes 2.3-Dioxy-butan-dicarbonsäure-(2.3)-dinitril, hochschmelzendes Diacetyl-bis-cyanhydrin** $C_6H_8O_2N_2 = NC \cdot C(CH_3)(OH) \cdot C(CH_3)(OH) \cdot CN$. *B.* Aus der niedrigschmelzenden Form beim Kochen mit Salpetersäure (D: 1,4) oder Erwärmen mit rauchender Salzsäure im Rohr auf 40—42° (DIELS, STRAUMER, *B.* **45**, 2950). — Krystalle (aus Äther). Sintert bei ca. 155°; F: ca. 162°. Leicht löslich in Wasser, Äther und Aceton. — Zerfällt beim Erhitzen über den Schmelzpunkt in HCN und Diacetyl. Aus der heißen wäßrigen Lösung krystallisiert beim Abkühlen das niedrigschmelzende Isomere.

Gibt beim Erwärmen mit rauchender Salzsäure im Rohr auf 40—42° Dimethyltraubensäureimid (?) (s. u.). Mit Acetylchlorid und H_2SO_4 entsteht dasselbe Diacetat (s. u.) wie aus dem niedrigschmelzenden Dinitril.

Dimethyltraubensäureimid (?) $C_6H_9O_4N$ = $HO\cdot C(CH_3)$——$C(CH_3)\cdot OH$ / CO—NH—CO (?). *B.* Aus dem hochschmelzenden Dinitril mit rauchender Salzsäure im Rohr bei 40—42° (DIELS, STRAUMER, *B.* **45**, 2952). — Krystalle (aus Wasser). F: 160°. Leicht löslich in heißem Wasser und Aceton, schwer in kaltem Wasser, unlöslich in Petroläther, Ligroin, Benzol. — Die Dämpfe der beim Erhitzen mit Zinkstaub entstehenden Produkte färben einen mit HCl befeuchteten Fichtenspan tief kirschrot. Verhalten gegen KOH: D., ST.

Diacetylverbindung $C_{10}H_{12}O_4N_2$ = $CH_3\cdot C(CN)(O\cdot CO\cdot CH_3)\cdot C(CN)(O\cdot CO\cdot CH_3)\cdot CH_3$. *B.* Aus dem hochschmelzenden oder niedrigschmelzenden Dinitril und Acetylchlorid in Gegenwart von konz. Schwefelsäure auf dem Wasserbad (DIELS, STRAUMER, *B.* **45**, 2946, 2950). — Krystalle (aus Methanol). F: 172°.

4. Oxycarbonsäuren $C_7H_{12}O_6$.

1. ***1.4-Dioxy-2-methyl-butan-dicarbonsäure-(1.4), a.a'-Dioxy-β-methyl-adipinsäure*** $C_7H_{12}O_6$ = $HO_2C\cdot CH(OH)\cdot CH(CH_3)\cdot CH_2\cdot CH(OH)\cdot CO_2H$.

a.a'-Diacetoxy-β-methyl-adipinsäurediäthylester $C_{15}H_{24}O_8$ = $C_2H_5\cdot O_2C\cdot CH(O\cdot CO\cdot CH_3)\cdot CH(CH_3)\cdot CH_2\cdot CH(O\cdot CO\cdot CH_3)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. Existiert in einer festen und einer nicht näher beschriebenen flüssigen Form. — *B.* Aus a.a'-Dibrom-β-methyl-adipinsäurediäthylester und Kaliumacetat in Eisessig bei 160° (STEPHEN, WEIZMANN, *Soc.* **103**, 273). — Nadeln (aus Alkohol). F: 66°. Kp_{10}: 182°.

2. ***2.3-Dioxy-pentan-dicarbonsäure-(2.3), a.a'-Dioxy-a-methyl-a'-äthyl-bernsteinsäure, Methyläthylweinsäure*** $C_7H_{12}O_6$ = $HO_2C\cdot C(CH_3)(OH)\cdot C(C_2H_5)(OH)\cdot CO_2H$.

Dinitril, Acetylpropionyl-bis-cyanhydrin $C_7H_{10}O_2N_2$ = $NC\cdot C(CH_3)(OH)\cdot C(C_2H_5)(OH)\cdot CN$.

a) Niedrigschmelzende Form. *B.* Aus Acetylpropionyl und wasserfreier Blausäure in absol. Äther in Gegenwart von konzentrierter wäßriger K_2CO_3-Lösung (DIELS, OTSUKI, *B.* **46**, 1878). — Hygroskopische Tafeln (aus Äther). F: 76°. Sehr leicht löslich in Wasser, Alkohol, Äther, fast unlöslich in Chloroform, CCl_4, Petroläther.

b) Hochschmelzende Form. *B.* Beim kurzen Erwärmen des niedrigschmelzenden Isomeren (s. o.) mit Salpetersäure (D: 1,4) auf 120° (DIELS, OTSUKI, *B.* **46**, 1879). — Krystalle (aus Äther). F: 103°.

3. ***1.5-Dioxy-pentan-dicarbonsäure-(3.3), Bis-[β-oxy-äthyl]-malonsäure*** $C_7H_{12}O_6$ = $HO\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot C(CO_2H)_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot OH$.

Bis-[β-äthoxy-äthyl]-malonsäurediäthylester $C_{15}H_{28}O_6$ = $C_2H_5\cdot O\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot C(CO_2\cdot C_2H_5)_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot O\cdot C_2H_5$. *B.* Aus Malonester, Joddiäthyläther und Natriumäthylat (Chem. Werke BYK, D. R. P. 285636; *C.* **1915** II, 639; *Frdl.* **12**, 708). — Im Vakuum destillierbar. — Gibt beim Erhitzen mit Harnstoff auf 100° in Gegenwart von Natriumalkoholat 5.5-Bis-[β-äthoxy-äthyl]-barbitursäure (Syst. No. 3638).

5. 2.5-Dioxy-6-methyl-heptan-dicarbonsäure-(2.5), a.a'-Dioxy-a-methyl-a'-isopropyl-adipinsäure $C_{10}H_{18}O_6$ = $HO_2C\cdot C(OH)(CH_3)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot C(OH)[CH(CH_3)_2]\cdot CO_2H$ [1]).

a) „Aktive Form“ *(S. 539).*

S. 540, Z. 3 v. o. streiche „Wasser und“.

b) Inaktive Form. *B.* Bei der Oxydation von p-Menthantriol-(1.3.4) mit Kaliumpermanganat (WALLACH, *A.* **356**, 219; W., MEISTER, *A.* **362**, 269).

---

[1]) Nach dem Literatur-Schlußtermin des Ergänzungswerkes [1. I. 1920] weisen HENRY und PAGET (*Soc.* **119**, 1721; **123**, 1878) nach, daß die inaktive Form vom Schmelzpunkt 188° bis 189° ein Gemisch der sogenannten aktiven Form vom Schmelzpunkt 205—206° mit einer inaktiven Form vom Schmelzpunkt 198° darstellt. Beide Säuren (vom Schmelzpunkt 205—206° und vom Schmelzpunkt 198°) sind inaktiv und spaltbar. Die Säure von NELSON ist mit der höherschmelzenden Säure identisch. Das von WALLACH bei der Destillation der höherschmelzenden Säure erhaltene „aktive Dilacton“ vom Schmelzpunkt 63—64° ist in Wirklichkeit das Anhydrid der 2-Methyl-5-isopropyl-tetrahydrofuran-dicarbonsäure-(2.5) (Ascaridinsäure).

c) **Präparat von Nelson aus p-Menthantetrol-(1.2.3.4).** *B.* Durch Oxydation von p-Menthantetrol-(1.2.3.4) (aus Ascaridol) mit alkal. $KMnO_4$-Lösung (NELSON, *Am. Soc.* **33**, 1411; **35**, 87). — Prismen (aus heißem Wasser). F: 190—191°. — Gibt beim Erhitzen auf 250° das Anhydrid der 2-Methyl-5-isopropyl-tetrahydrofuran-dicarbonsäure-(2.5) (Ascaridinsäure) (Syst. No. 2760). Bei der Oxydation mit $KMnO_4$ entsteht ω.ω-Dimethyl-acetonyl-aceton.

c) Oxy-carbonsäure $C_nH_{2n-4}O_6$.

1.2-Dioxy-äthylen-dicarbonsäure-(1.2) $C_4H_4O_6 = HO_2C \cdot C(OH):C(OH) \cdot CO_2H$.

a) ***α-Form***, vielleicht ***Dioxymaleinsäure*** $C_4H_4O_6 = HO_2C \cdot C(OH):C(OH) \cdot CO_2H$ *(S. 540)*. *B.* Aus Oxyfumarsäure und 1 Mol Brom in alkal. Lösung (FENTON, WILKS, *Soc.* **101**, 1572). — *Darst.* Man versetzt eine Lösung von 100 g Weinsäure, 2 g Ferrosulfat und 2,4 g Seignettesalz in 100 cm³ Wasser bei —5° mit 160 cm³ 15%igem H_2O_2, gibt nach ca. 40-stdg. Aufbewahren bei —6° bis —10° unter starker Kühlung 40 cm³ rauchende Schwefelsäure (aus 3 Tln. konz. Schwefelsäure und 1 Tl. 33%iger rauchender Schwefelsäure) zu und saugt nach 2 bis 3 Tagen die ausgeschiedenen Krystalle ab; aus dem Filtrat wird durch Zusatz von 40 cm³ rauchender Schwefelsäure unterhalb 0° weitere Säure gefällt (NEUBERG, SCHWENK, *Bio. Z.* **71**, 112). — Ultraviolettes Absorptionsspektrum in Alkohol: HANTZSCH, *B.* **48**, 1420. Elektrische Leitfähigkeit wäßr. Lösungen bei 25°: BÖESEKEN, *R.* **37**, 170; Leitfähigkeit der Gemische mit Borsäure bei 25°: B. — Zersetzungsgeschwindigkeit wäßr. Lösungen und der Gemische mit Borsäure bei 25°: B. Die Oxydation durch Sauerstoff wird durch Ferrosalz beschleunigt (WARBURG, *H.* **92**, 249). Verhalten gegen Titanverbindungen: FENTON, *B.* **43**, 267. Dioxymaleinsäure liefert mit Harnstoff in Alkohol beim Sättigen mit HCl Glyoxalon-(2)-dicarbonsäure-(4.5)-diäthylester (F., W.). Mit Semicarbazidhydrochlorid entsteht das Semicarbazidsalz des Semicarbazons der Oxybrenztraubensäure (F., W., *Soc.* **101**, 1580). Wird durch Hefe zu CO_2 und Glykolaldehyd vergoren (N., SCH., *Bio. Z.* **71**, 104).

b) ***Derivate der 1.2-Dioxy-äthylen-dicarbonsäure-(1.2).***

Diäthylester $C_8H_{12}O_6 = C_2H_5 \cdot O_2C \cdot C(OH):C(OH) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ *(S. 542)*. Die beiden Formen des Diäthylesters lassen sich durch fraktionierte Krystallisation aus Äther trennen (FENTON, WILKS, *Soc.* **101**, 1574).

Niedrigschmelzende Form. *B.* Aus der hochschmelzenden Form beim Kochen mit Essigsäureanhydrid (FENTON, WILKS, *Soc.* **101**, 1575). — Nadeln (aus Äther). F: 68°. In organischen Lösungsmitteln leichter löslich als die hochschmelzende Form. — Beständig an der Luft; verwandelt sich beim Aufbewahren über H_2SO_4 oder P_2O_5 in Gegenwart von Luft in eine gelbe Flüssigkeit (Dioxobernsteinsäurediäthylester?). Gibt mit alkoh. $FeCl_3$ eine unbeständige grüne Färbung. Wird durch Alkali gelb gefärbt. Gibt beim Kochen mit Acetylchlorid das Diacetat (s. u.). Beim Einleiten von HCl in eine Schmelze des Diäthylesters mit Harnstoff bei 140° und nachfolgenden Kochen mit Natronlauge entsteht Glyoxalon-(2)-dicarbonsäure-(4.5). Gibt beim Erhitzen mit Phenylhydrazin in alkoh. Lösung die Verbindung $\begin{array}{l} C_6H_5 \cdot N \cdot N:C \cdot CO_2 \cdot C_2H_5 \\ \quad\quad\quad\;\; CO—C:N \cdot NH \cdot C_6H_5 \end{array}$ (Syst. No. 3697) (F., *Soc.* **87**, 810; F., W.).

Hochschmelzende Form. Prismen. F: 126—128° (FENTON, WILKS, *Soc.* **101**, 1575). — An der Luft und im Exsiccator beständig. Beim Kochen mit Essigsäureanhydrid entsteht die niedrigschmelzende Form. Wird durch Kochen mit Acetylchlorid kaum verändert. Gibt mit alkoh. $FeCl_3$-Lösung und mit Alkalien keine Färbungen. Reagiert sehr langsam mit Phenylhydrazin.

1.2-Diacetoxy-äthylen-dicarbonsäure-(1.2)-diäthylester $C_{12}H_{16}O_8 = C_2H_5 \cdot O_2C \cdot C(O \cdot CO \cdot CH_3):C(O \cdot CO \cdot CH_3) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Aus der niedrigschmelzenden Form des 1.2-Dioxy-äthylendicarbonsäure-(1.2)-diäthylesters beim Kochen mit Acetylchlorid (FENTON, WILKS, *Soc.* **101**, 1575). — Nadeln (aus Wasser). F: 68°.

d) Oxy-carbonsäuren $C_nH_{2n-6}O_6$.

1. **2.5-Dioxy-hexadien-(2.4)-dicarbonsäure-(3.4)** $C_8H_{10}O_6 = CH_3 \cdot C(OH): C(CO_2H) \cdot C(CO_2H):C(OH) \cdot CH_3$ ist desmotrop mit Diacetbernsteinsäure (S. 290).

2.5-Dimethoxy-hexadien-(2.4)-dicarbonsäure-(3.4)-diäthylester, Dimethyläther der Enolform des Diacetbernsteinsäurediäthylesters $C_{14}H_{22}O_6 = CH_3 \cdot C(O \cdot CH_3):C(CO_2 \cdot C_2H_5) \cdot C(CO_2 \cdot C_2H_5):C(O \cdot CH_3) \cdot CH_3$.

a) Flüssige Form. *B.* Durch Einw. von Dimethylsulfat auf die Dinatriumverbindung des Diacetbernsteinsäureesters in absol. Äther (WILLSTÄTTER, CLARKE, *B.* 47, 296). Neben der festen Form bei der Einw. von Diazomethan in Äther auf Diacetbernsteinsäureester in Alkohol (W., CL., *B.* 47, 298). — Farbloses, dickes Öl. $Kp_{ca.\,0,2}$: 134,5—136,5°. D_4^{18}: 1,1214. Mit den meisten organischen Lösungsmitteln mischbar; schwer löslich in Petroläther. — Geht bei der Destillation unter ca. 15 mm Druck oder beim Erhitzen auf 200° teilweise in die krystallinische Form (s. u.) über. Wird durch verd. Schwefelsäure leicht zu Diacetbernsteinsäureester verseift.

b) Feste Form. *B.* Durch Einw. von Dimethylsulfat auf die Dikaliumverbindung des Diacetbernsteinsäureesters in absol. Äther (WILLSTÄTTER, CLARKE, *B.* 47, 297). Neben der flüssigen Form bei der Einw. von Diazomethan in Äther auf Diacetbernsteinsäureester in Alkohol (W., CL., *B.* 47, 298). Aus dem flüssigen Dimethyläther (s. o.) bei der Destillation unter ca. 15 mm Druck oder beim Erhitzen auf 200° unter gewöhnlichem Druck (W., C.). — Krystalle (aus Benzol + Petroläther). F: 106°. Unlöslich in Petroläther, sonst sehr leicht löslich. — Wird durch verd. Schwefelsäure leicht zu Diacetbernsteinsäureester verseift. Recht beständig gegen verd. Alkalien.

2. **3.6-Dioxy-octadien-(3.5)-dicarbonsäure-(4.5)** $C_{10}H_{14}O_6 = CH_3 \cdot CH_2 \cdot C(OH):C(CO_2H) \cdot C(CO_2H):C(OH) \cdot CH_2 \cdot CH_3$ ist desmotrop mit Dipropionylbernsteinsäure (S. 291).

3.6-Dimethoxy-octadien-(3.5)-dicarbonsäure-(4.5)-diäthylester, Dimethyläther der Enolform des Dipropionylbernsteinsäurediäthylesters $C_{16}H_{26}O_6 = CH_3 \cdot CH_2 \cdot C(O \cdot CH_3):C(CO_2 \cdot C_2H_5) \cdot C(CO_2 \cdot C_2H_5):C(O \cdot CH_3) \cdot CH_2 \cdot CH_3$. *B.* Aus der Dinatriumverbindung des Dipropionylbernsteinsäurediäthylesters mit Dimethylsulfat in Äther (WILLSTÄTTER, CLARKE, *B.* 47, 299). — Öl. $Kp_{ca.\,0,1}$: 130—135°. — Gibt beim Kochen mit verd. Schwefelsäure Dipropionylbernsteinsäurediäthylester.

5. Oxy-carbonsäuren mit 7 Sauerstoffatomen.

a) Oxy-carbonsäuren $C_nH_{2n}O_7$.

1. **1.2.3.4.5-Pentaoxy-pentan-carbonsäuren-(1), α.β.γ.δ.ε-Pentaoxy-n-capronsäuren, normale Hexonsäuren** $C_6H_{12}O_7 = HO \cdot CH_2 \cdot CH(OH) \cdot CH(OH) \cdot CH(OH) \cdot CH(OH) \cdot CO_2H$.

a) ***d-Allonsäure*** $C_6H_{12}O_7 = HO \cdot CH_2 \cdot \overset{H}{\underset{OH}{C}}—\overset{H}{\underset{OH}{C}}—\overset{H}{\underset{OH}{C}}—\overset{H}{\underset{OH}{C}} \cdot CO_2H$. *B.* Aus d-Ribose durch Anlagerung von HCN und Verseifung des Reaktionsproduktes mit Baryt, neben d-Altronsäure (LEVENE, JACOBS, *B.* 43, 3146; L., MEYER, *J. biol. Chem.* 26, 362). — Aus dem Bleisalz entsteht nach Einw. von H_2S und Eindampfen auf dem Wasserbad d-Allonsäurelacton (Syst. No. 2568). Das Lacton liefert bei der Reduktion mit Natriumamalgam d-Allose. — Natriumsalz. $[\alpha]_D^{20}$: +4,30° (in Wasser; c=10) (L., M.). — Brucinsalz $C_{23}H_{26}O_4N_2 + C_6H_{12}O_7$. Krystalle (aus 95%igem Alkohol). F: 160°; $[\alpha]_D^{20}$: —21,28° (in Wasser; p = 2,5) (L., M.).

b) ***d-Altronsäure*** $C_6H_{12}O_7 = HO \cdot CH_2 \cdot \overset{H}{\underset{OH}{C}}—\overset{H}{\underset{OH}{C}}—\overset{H}{\underset{OH}{C}}—\overset{OH}{\underset{H}{C}} \cdot CO_2H$. *B.* Aus d-Ribose durch Anlagerung von HCN und Kochen des Reaktionsproduktes mit Baryt, neben d-Allonsäure (LEVENE, JACOBS, *B.* 43, 3142; L., MEYER, *J. biol. Chem.* 26, 363). — Das aus dem Calciumsalz durch Oxalsäure erhaltene sirupöse Produkt besteht zum größten Teil aus d-Altronsäurelacton (Syst. No. 2568) (L., J.). Bei der Oxydation dieses Sirups mit Salpetersäure (D: 1,15) entsteht d-Taloschleimsäure, bei der Reduktion mit Natriumamalgam entsteht d-Altrose. — Natriumsalz. $[\alpha]_D^{20}$: —4,05° (in Wasser; c = 8) (L., M.). — $Ca(C_6H_{11}O_7)_2 + 3^1/_2H_2O$. Nadeln (aus heißem Wasser). Ziemlich leicht löslich in kaltem, leicht in heißem Wasser. Verliert bei 110° ca. 1 Mol H_2O, den Rest beim Erhitzen im Vakuum über P_2O_5. — Brucinsalz $C_{23}H_{26}O_4N_2 + C_6H_{12}O_7$. Krystalle (aus 95%igem Alkohol). F: 158°; $[\alpha]_D^{20}$: —23,82° (in Wasser; p = 2,5) (L., M.).

c) ***d-Gluconsäure*** $C_6H_{12}O_7 = HO\cdot CH_2\cdot C(H)(OH)-C(H)(OH)-C(OH)(H)-C(H)(OH)\cdot CO_2H$ *(S. 542)*. *B.* Aus d-Glucose durch Bacterium Savastanoi SMITH (ALSBERG, *J. biol. Chem.* **9**, 1). — *Darst.* Man schüttelt 1 Tl. Glucose, gelöst in 5 Tln. Wasser, einige Stunden mit 1 Tl. Brom, läßt 1—2 Tage in der Wärme stehen, destilliert im Vakuum bei ca. 60° Wasserbadtemperatur bis zur bleibenden Farblosigkeit, bestimmt in der Lösung den Bromgehalt und fügt die zur Neutralisation des Bromwasserstoffs erforderliche Menge Soda hinzu. Zur Bindung der Gluconsäure wird in der Hitze langsam mit überschüssigem $CaCO_3$ versetzt und filtriert. Aus dem Filtrat scheidet sich nach 2—3-tägigem Aufbewahren bei 0° gluconsaures Calcium aus, welches durch Umkrystallisieren aus Wasser gereinigt wird; bei Aufarbeitung der Mutterlauge in gleicher Weise ist die Ausbeute an gluconsaurem Calcium fast quantitativ (HERZFELD, LENART, *C.* **1919** III, 44). — Elektrische Leitfähigkeit der wäßr. Lösungen bei 25°: BÖESEKEN, *R.* **37**, 174; Leitfähigkeit der Gemische mit Borsäure: B. — Geht beim Erhitzen auf 50° unter 20 mm Druck teilweise in d-Gluconsäure-β-lacton [1]) über (NEF, *A.* **403**, 322). Gluconsäure spaltet in wäßr. Lösung in Gegenwart von Palladiumschwarz CO_2 ab; die Reaktion wird durch Bindung des gleichzeitig entstehenden Wasserstoffs an Methylenblau gefördert (WIELAND, *B.* **46**, 3332). In ähnlicher Weise wird die bei Einw. von Hefepräparaten auf Kalium- oder Calciumgluconat in wäßr. Lösung stattfindende CO_2-Entwicklung (NEUBERG, TIR, *Bio. Z.* **32**, 325) und Wasserstoffabspaltung (v. LEBEDEW, *B.* **47**, 669) durch Zusatz von Methylenblau verstärkt (PALLADIN, LOWTSCHINOWSKAJA, *Bio. Z.* **65**, 133). Gluconsäure gibt in heißem Barytwasser mit Kupferhydroxyd bei 65° in einer Sauerstoffatmosphäre CO_2 und Oxalsäure (TRAUBE, *B.* **44**, 3143). Beim Erwärmen von Gluconsäure mit Silberoxyd in wäßr. Lösung auf 30° entstehen Kohlensäure, Oxalsäure und Glykolsäure (KILIANI, *A.* **205**, 188); beim Erwärmen in alkal. Lösung auf 80° entstehen Kohlensäure, Ameisensäure und Oxalsäure (BEHREND, DREYER, *A.* **416**, 222). Gluconsäure gibt mit $Mn_2O_3\cdot H_2O$ eine braune, beim Erhitzen verschwindende Färbung (BÖESEKEN, VERKADE, *C.* **1917** I, 849). Einw. von Phosphoroxychlorid und Ätzkalk auf eine wäßr. Lösung von gluconsaurem Calcium: Chem. Werke BYK, D. R. P. 247809; *C.* **1912** II, 209; *Frdl.* **11**, 1144. Reaktion mit p-Nitro-phenylhydrazin: DAKIN, *Biochem. J.* **10**, 318. — Gluconsäure wird durch Essigbakterien zu Dioxyaceton, CO_2 und Alkohol vergoren (SÖHNGEN, *C.* **1915** I, 326). Wird im Organismus des Kaninchens entgegen den Angaben von P. MAYER (*B.* **34**, 492; *C.* **1903** I, 474) nicht zu d-Zuckersäure oxydiert (SCHOTT, *Ar. Pth.* **65**, 35). Über Verhalten der d-Gluconsäure im Organismus vgl. ferner BAUMGARTEN, *C.* **1905** II, 849; SALKOWSKI, *H.* **27**, 539 Anm.; BIBERFELD, *Bio. Z.* **65**, 492; PADERI, *C.* **1916** I, 27; C. OPPENHEIMER, Handbuch der Biochemie 2. Aufl. Bd. VIII [Jena 1925], S. 397.

Gluconsaures Calcium gibt nach voraufgegangener Behandlung mit NaOCl mit Orcin-Salzsäure eine grüne Färbung (NEUBERG, MANDEL, *Bio. Z.* **71**, 218; *C.* **1916** I, 439).

$NH_4C_6H_{11}O_7$. Prismen (aus verd. Alkohol). Zersetzt sich bei 154°; $[\alpha]_D$: +14,5° (c = 5 in Wasser) (IRVINE, THOMSON, GARRETT, *Soc.* **103**, 245); $[\alpha]^0_D$: +14,1° (in Wasser; p = 5) (WEERMAN, *R.* **37**, 25). — Natriumsalz. $[\alpha]^{20}_D$: +11,78° (in Wasser; c = 20) (LEVENE, MEYER, *J. biol. Chem.* **26**, 358). — $Zn(C_6H_{11}O_7)_2 + 2H_2O$. Nadeln (KILIANI, *B.* **49**, 721). — Cinchoninsalz. Durchsichtige Tafeln (aus 95%igem Alkohol). F: 187° (E. FISCHER, *B.* **23**, 803), 189° (NEF, *A.* **403**, 304). $[\alpha]^{20}_D$: +124,6° (in Wasser; p = 3) (N.). Schwer löslich in Alkohol (F.). — Chininsalz. Nadeln (aus absol. Alkohol). F: 140°; $[\alpha]^{20}_D$: —94,6° (in Wasser; p = 4) (N.). — Brucinsalz $C_{23}H_{26}O_4N_2 + C_6H_{12}O_7$. Krystallwasserhaltige Krusten (aus 95%igem Alkohol) (N.; LEVENE, MEYER, *J. biol. Chem.* **26**, 358). Säulen mit 2 Mol Krystallwasser (aus 3 Tln. 85%igem Methanol) (KILIANI, *B.* **51**, 1617 Anm. 1). Schmilzt wasserfrei bei 155° (L., M.; N.). $[\alpha]^{20}_D$: —18,76° (in Wasser; p = 4) (N.), —15,95° (in Wasser; p = 2,5) (L., M.). — Strychninsalz. Krystallwasserhaltige Nadeln (aus verd. Alkohol). Zersetzt sich (wasserfrei) bei 110—130°. $[\alpha]^{20}_D$: —14,38° (in Wasser; p = 4 auf wasserfreies Salz bezogen) (NEF, *A.* **403**, 305).

d-Gluconsäureäthylester $C_8H_{16}O_7 = HO\cdot CH_2\cdot[CH(OH)]_4\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ *(S. 545)*. *B.* Aus d-Gluconsäure-β-lacton [1]) und Alkohol in Gegenwart von Gluconsäure oder HCl (NEF, *A.* **403**, 326; HEDENBURG, *Am. Soc.* **37**, 357). — Nadeln (aus Alkohol). F: 62—63° (H.). Optisch inaktiv; beim Aufbewahren der wäßr. Lösung tritt infolge von Hydrolyse Rechtsdrehung auf (H.; N.). — Geht beim Erhitzen auf 70—80° unter 20 mm Druck teilweise in das β-Lacton über (H.; N.).

d-Gluconsäureamid $C_6H_{13}O_6N = HO\cdot CH_2\cdot[CH(OH)]_4\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Beim Eindunsten einer Lösung von Gluconsäurelacton in konzentriertem wäßrigem Ammoniak,

---

[1]) Das Gluconsäure-β-lacton von NEF ist nach HAWORTH, NICHOLSON (*Soc.* **1926**, 1899) als δ-Lacton aufzufassen.

neben Ammoniumgluconat (IRVINE, THOMSON, GARRETT, *Soc.* **103**, 245). Aus dem Äthylester und NH_3 in Alkohol (VOLPERT, *C.* **1916** II, 895; WEERMAN, *R.* **37**, 24). Bei Einw. von $50^0/_0$igem alkoholischem Äthylnitrit auf das Hydrazid der d-Gluconsäure in Eisessig (W., *R.* **37**, 61). — Nadeln (aus Alkohol). F: 142—143° (Zersetzung) (W.), 143—144° (HUDSON, KOMATSU, *Am. Soc.* **41**, 1146). $[\alpha]_D^{20}$: +31,2° (in Wasser; c = 5) (H., K.); $[\alpha]_D^{12}$: +33,8° (in Wasser; p = 4) (W.). Leicht löslich in Wasser, schwer in heißem Alkohol, unlöslich in Äther (V.; W.). — Geht beim Aufbewahren in das Ammoniumsalz über (W.). Gibt bei der Einw. von Natriumhypochlorit-Lösung d-Arabinose (W., *R.* **37**, 26).

d-Gluconsäurehydrazid $C_6H_{14}O_6N_2$ = $HO\cdot CH_2\cdot[CH(OH)]_4\cdot CO\cdot NH\cdot NH_2$. *B.* Aus d-Gluconsäurelacton und Hydrazinhydrat in siedendem Alkohol (WEERMAN, *R.* **37**, 58). — Platten (aus verd. Alkohol). F: 142—144° (teilweise Zersetzung); zersetzt sich rasch gegen 175°. $[\alpha]_D^{16}$: +30,6° (in Wasser; p = 7). Sehr leicht löslich in Wasser, ziemlich in Eisessig, unlöslich in Alkohol. — Gibt in wäßr. Lösung mit salpetriger Säure oder Jod-Lösung Digluconylhydrazin (s. u.), in Eisessig mit alkoh. Äthylnitrit d-Gluconsäureamid.

Symm. Di-d-gluconyl-hydrazin $C_{12}H_{24}O_{12}N_2$ = $HO\cdot CH_2\cdot[CH(OH)]_4\cdot CO\cdot NH\cdot NH\cdot CO\cdot [CH(OH)]_4\cdot CH_2\cdot OH$. *B.* Aus dem Hydrazid der d-Gluconsäure in wäßr. Lösung und salpetriger Säure oder Jod-Lösung (WEERMAN, *R.* **37**, 59, 60). Aus d-Gluconsäurelacton und 0,5 Mol Hydrazinhydrat in siedendem verdünntem Alkohol (W.). — Platten mit 1 H_2O (aus Wasser). Das Krystallwasser entweicht bei 135—140°. Schmilzt wasserfrei bei 179—180°. $[\alpha]_D^{19}$: +66,4° (in Wasser; p = 0,55). Leicht löslich in warmem, ziemlich leicht in kaltem Wasser, unlöslich in Alkohol.

d) ***l-Gulonsäure*** $C_6H_{12}O_7$ = $HO\cdot CH_2\cdot\overset{H}{\underset{OH}{C}}-\overset{OH}{\underset{H}{C}}-\overset{H}{\underset{OH}{C}}-\overset{H}{\underset{OH}{C}}\cdot CO_2H$ *(S. 546).* Natriumsalz. $[\alpha]_D^{20}$: +12,68° (in Wasser; c = 9) (LEVENE, MEYER, *J. biol. Chem.* **26**, 359), +11,51° (in Wasser; p = 4) (NEF, *A.* **403**, 270). — Chininsalz. Nadeln oder Krusten (aus absol. Alkohol). F: 155°; $[\alpha]_D^{20}$: —94,4° (in Wasser; p = 4) (N.). — Brucinsalz $C_{23}H_{26}O_4N_2 + C_6H_{12}O_7$. Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 155—158° (Zers.) (E. FISCHER, FAY, *B.* **28**, 1977 Anm. 2), 162—164° (N.; LEVENE, MEYER, *J. biol. Chem.* **26**, 359). $[\alpha]_D^{20}$: —18,67° (in Wasser; p = 4) (N.), —19,59° (in Wasser; p = 3) (L., M.). Löslich in ca. 50 Tln. heißem absolutem Alkohol (F., F.). — Strychninsalz. Nadeln (aus verd. Alkohol). Zersetzt sich bei 120—125°; $[\alpha]_D^{20}$: —17,24° (in Wasser; p = 4) (N.).

l-Gulonsäureamid $C_6H_{13}O_6N$ = $HO\cdot CH_2\cdot[CH(OH)]_4\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Beim Einleiten von trocknem Ammoniak in eine absol.-alkoholische Lösung von l-Gulonsäurelacton (WEERMAN, *R.* **37**, 34). — Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 122—123° (Zers.) (W.; HUDSON, KOMATSU, *Am. Soc.* **41**, 1146). $[\alpha]_D^{16}$: +16,1° (p = 6 in wäßr. Lösung), fällt im Verlaufe von 2 Tagen auf +13,9° (W.); $[\alpha]_D^{20}$: +15,2° (in Wasser; c = 5) (H., K.). Schwer löslich in Äthylalkohol, löslich in Methanol, leicht in Wasser (W.).

e) ***d-Talonsäure*** $C_6H_{12}O_7$ = $HO\cdot CH_2\cdot\overset{H}{\underset{OH}{C}}-\overset{OH}{\underset{H}{C}}-\overset{OH}{\underset{H}{C}}-\overset{OH}{\underset{H}{C}}\cdot CO_2H$ *(S. 546).* Brucinsalz[1]) $C_{23}H_{26}O_4N_2 + C_6H_{12}O_7$. Wasserhaltige Nadeln (aus Alkohol). Schmilzt wasserfrei bei 132° (NEF, *A.* **403**, 281; LEVENE, MEYER, *J. biol. Chem.* **26**, 362; vgl. a. ANDERSON, *Am.* **42**, 419). Für ein aus Methanol krystallisiertes Präparat gibt E. FISCHER (*B.* **24**, 3623) F: 130—133° an. $[\alpha]_D^{20}$: —26,15° (in Wasser; p = 2,5) (L., M., *J. biol. Chem.* **26**, 362; **31**, 624). Sehr leicht löslich in Wasser (F.).

f) ***Mannonsäuren*** $C_6H_{12}O_7$ =

$$\text{I. } HO\cdot CH_2\cdot\overset{H}{\underset{OH}{C}}-\overset{H}{\underset{OH}{C}}-\overset{OH}{\underset{H}{C}}-\overset{OH}{\underset{H}{C}}\cdot CO_2H \quad \text{und} \quad \text{II. } HO\cdot CH_2\cdot\overset{OH}{\underset{H}{C}}-\overset{OH}{\underset{H}{C}}-\overset{H}{\underset{OH}{C}}-\overset{H}{\underset{OH}{C}}\cdot CO_2H.$$

α) ***d-Mannonsäure*** (Konfiguration entsprechend Formel I) *(S. 547).* Bei 24-stdg. Aufbewahren einer kalten $4^0/_0$igen wäßr. Lösung von d-Mannonsäure oder d-Mannonsäure-β-lacton[2]) stellt sich ein Gleichgewicht zwischen den beiden Verbindungen ein; die Lösung enthält dann 3 Tle. d-Mannonsäure auf 1 Tl. d-Mannonsäure-β-lacton und zeigt $[\alpha]_D^{20}$: +28°;

---

[1]) Vgl. dazu nach dem Literatur-Schlußtermin des Ergänzungswerkes [1. I. 1920] HEDENBURG, CRETCHER, *Am. Soc.* **49**, 481.

[2]) Das Mannonsäure-β-lacton von NEF ist nach HAWORTH, NICHOLSON (*Soc.* **1926**, 1899) als δ-Lacton aufzufassen.

die (nicht umkehrbare) Umwandlung von d-Mannonsäure bezw. d-Mannonsäure-β-lacton in wäßr. Lösung in das γ-Lacton erfolgt bei 20° äußerst langsam; bei höheren Temperaturen, z. B. beim 4-stdg. Erhitzen der Gleichgewichtslösung auf 100° entsteht vorwiegend das γ-Lacton, wobei $[\alpha]_D^{20}$ auf ca. +50° steigt (NEF, *A.* **403**, 307; HEDENBURG, *Am. Soc.* **37**, 347). — Natriumsalz. $[\alpha]_D^{20}$: —8,82° (in Wasser; c = 9,5) (LEVENE, MEYER, *J. biol. Chem.* **26**, 358). — $Ca(C_6H_{11}O_7)_2 + 2H_2O$. Nadeln (aus heißem Wasser). $[\alpha]_D^{20}$: —7,52° (in Wasser; p = 4) (N.). — Chininsalz. Nadeln (aus Alkohol). F: 165°; $[\alpha]_D^{20}$: —102° (in Wasser; p = 4); leicht löslich in kaltem Wasser (N.). — Brucinsalz $C_{23}H_{26}O_4N_2 + C_6H_{12}O_7$. Nadeln (aus Wasser oder verd. Alkohol). F: 212° (N.; LEVENE, MEYER, *J. biol. Chem.* **26**, 359). $[\alpha]_D^{20}$: —26,73° (in Wasser; p = 4) (N.), —25,70° (in Wasser; p = 2,6) (L., M.). Sehr wenig löslich in siedendem Alkohol (E. FISCHER, *B.* **23**, 801; NEF).

$\beta.\gamma.\delta.\varepsilon$-Tetramethyl-d-mannonsäure $C_{10}H_{20}O_7 = CH_3\cdot O\cdot CH_2\cdot[CH(O\cdot CH_3)]_3\cdot CH(OH)\cdot CO_2H$. *B.* Durch Behandlung von $\alpha.\beta.\gamma.\delta$-Tetramethyl-mannit mit Salpetersäure (D: 1,184) bei 65° bis zum Maximum der Linksdrehung (IRVINE, PATERSON, *Soc.* **105**, 913). — Farblose Flüssigkeit. Kp_{12}: 180—182°. $[\alpha]_D^{20}$: +10,1° (in wäßr. Methanol).

Pentamethyl-d-mannonsäure $C_{11}H_{22}O_7 = CH_3\cdot O\cdot CH_2\cdot[CH(O\cdot CH_3)]_4\cdot CO_2H$. *B.* Aus $\alpha.\beta.\gamma.\delta.\varepsilon$-Pentamethyl-mannit durch Erwärmen mit Salpetersäure (D: 1,184) bei 75° bis zum Maximum der Rechtsdrehung (IRVINE, PATERSON, *Soc.* **105**, 922). — Farbloser Sirup. $Kp_{0,18}$: 110°. n_D: 1,4409. $[\alpha]_D^{20}$: +13,3° (in Alkohol). Löslich in Wasser, Alkohol, Äther.

d-Mannonsäureäthylester $C_8H_{16}O_7 = HO\cdot CH_2\cdot[CH(OH)]_4\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus d-Mannonsäure-β-lacton[1]) und 1%iger alkoh. Salzsäure bei gewöhnlicher Temperatur (NEF, *A.* **403**, 316; HEDENBURG, *Am. Soc.* **37**, 350). — Nadeln (aus heißem Alkohol). F: 164° (N.), 160—161° (H.). Opt.-inaktiv (N.; H.). Beim Aufbewahren der wäßr. Lösung tritt infolge von Hydrolyse Rechtsdrehung auf (N.; H.). Leicht löslich in kaltem Wasser (N.; H.). — Gibt beim Erhitzen bis zum Schmelzpunkt unter 15 mm Druck d-Mannonsäure-γ-lacton (N.; H.).

d-Mannonsäureamid $C_6H_{13}O_6N = HO\cdot CH_2\cdot[CH(OH)]_4\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Durch Einw. von NH_3 auf die alkoh. Lösung von Mannonsäurelacton (HUDSON, KOMATSU, *Am. Soc.* **41**, 1146). — Krystalle (aus wäßr. Alkohol). F: 172—173°. $[\alpha]_D^{20}$: —17,3° (c = 1 in wäßr. Lösung).

β) ***l-Mannonsäure*** (Konfiguration entsprechend Formel II, s. S. 189).

Amid $C_6H_{13}O_6N = HO\cdot CH_2\cdot[CH(OH)]_4\cdot CO\cdot NH_2$ *(S. 548)*. *B.* Durch Einw. von Ammoniak auf die methylalkoholische Lösung von l-Mannonsäurelacton (WEERMAN, *R.* **37**, 33). — Nadeln (aus sehr verd. Alkohol). F: 171—172° (Zers.). Leicht löslich in warmem, ziemlich in kaltem Wasser, schwer in Alkohol, unlöslich in Äther. $[\alpha]_D^{18}$: +29,9° (in Wasser; p = 6). — Wird durch Natriumhypochlorit zu l-Arabinose abgebaut.

Hydrazid $C_6H_{14}O_6N_2 = HO\cdot CH_2\cdot[CH(OH)]_4\cdot CO\cdot NH\cdot NH_2$. *B.* Aus l-Mannonsäurelacton und Hydrazinhydrat in siedendem Methanol (WEERMAN, *R.* **37**, 63). — Platten (aus verd. Alkohol). F: 161—162° (Zers.). $[\alpha]_D^{14}$: +4,4° (in Wasser; p = 3,7). Leicht löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol.

g) ***Idonsäuren*** $C_6H_{12}O_7$ =

$$\begin{array}{l} \qquad\qquad\quad \text{OH H OH H} \qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad \text{H OH H OH} \\ \text{I. HO}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{C—C—C—C}\cdot\text{CO}_2\text{H und II. HO}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{C—C—C—C}\cdot\text{CO}_2\text{H.} \\ \qquad\qquad\quad \text{H OH H OH} \qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad \text{OH H OH H} \end{array}$$

α) ***d-Idonsäure*** (Konfiguration entsprechend Formel I) *(S. 548)*. Brucinsalz. Krystalle (aus Methanol). Schmilzt rasch erhitzt bei 190—195° (korr.; Zers.) (E. FISCHER, FAY, *B.* **28**, 1982).

β) ***l-Idonsäure*** (Konfiguration entsprechend Formel II) *(S. 548)*. Natriumsalz. $[\alpha]_D^{20}$: —2,52° (in Wasser; c = 8) (LEVENE, MEYER, *J. biol. Chem.* **26**, 361). — Chininsalz. Nadeln (aus Alkohol). F: 158°; $[\alpha]_D^{20}$: —103,1° (in Wasser; p = 4) (NEF, *A.* **403**, 271). — Brucinsalz $C_{23}H_{26}O_4N_2 + C_6H_{12}O_7$. Prismen oder lange Blättchen (aus Methanol). Schmilzt rasch erhitzt bei 185—190° (korr.; Zers.) (E. FISCHER, FAY, *B.* **28**, 1977). F: 188°; $[\alpha]_D^{20}$: —25,79° (in Wasser; p = 2,5) (L., M., *J. biol. Chem.* **26**, 360). Sehr leicht löslich in Wasser, löslich in ca. 200 Tln. kochendem Methanol, sehr schwer löslich in absol. Alkohol (F., F.). — Strychninsalz. Nadeln (aus verd. Alkohol). Zersetzt sich bei 120—125°; $[\alpha]_D^{20}$: —26° (in Wasser; p = 4) (N.).

h) ***Galaktonsäuren*** $C_6H_{12}O_7$ =

$$\begin{array}{l} \qquad\qquad\quad \text{H OH OH H} \qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad \text{OH H H OH} \\ \text{I. HO}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{C—C—C—C}\cdot\text{CO}_2\text{H und II. HO}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{C—C—C—C}\cdot\text{CO}_2\text{H.} \\ \qquad\qquad\quad \text{OH H H OH} \qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad \text{H OH OH H} \end{array}$$

---

[1]) Vgl. S. 189 Anm. 2.

α) ***d-Galaktonsäure*** (Konfiguration entsprechend Formel I) *(S. 549)*. *B.* Neben anderen Säuren bei der Oxydation von d-Galaktose mit H_2O_2 oder Kupferhydroxyd in alkal. Lösung (NEF, *A.* **403**, 282, 293). — Scheidet sich bei möglichst raschem Eindunsten der wäßrigen Lösung bei 50° unter 20 mm Druck als Hydrat $2C_6H_{12}O_7 + H_2O$ aus (NEF, *A.* **403**, 273; HEDENBURG, *Am. Soc.* **37**, 363). Nadeln (aus Alkohol). F: 140—141°; Anfangsdrehung der $4^0/_0$igen wäßrigen Lösung $[\alpha]_D^{20}$: —12,23°, Enddrehung (bei gewöhnlicher Temperatur nach 3 Wochen, bei 100° nach einer Stunde erreicht) $[\alpha]_D$: ca. —50° (H.; N.). Verliert im Vakuum über H_2SO_4 nur sehr langsam Wasser (H.; N.). — Geht beim Erhitzen oder in kalter $4^0/_0$iger wäßr. Lösung beim Aufbewahren allmählich in d-Galaktonsäure-γ-lacton über (N.; H.). Bei der Elektrolyse einer wäßr. Lösung von Galaktonsäure oder galaktonsaurem Kupfer entsteht d-Lyxose (NEUBERG, SCOTT, LACHMANN, *Bio. Z.* **24**, 156). Galaktonsäure gibt in wäßr. Lösung mit HgO neben viel d-Galaktonsäurelacton d-Lyxose (HAISER, WENZEL, *M.* **31**, 358). — d-Galaktonsaures Calcium gibt mit Orcin-Salzsäure nach voraufgegangener Behandlung mit NaOCl eine grüne Färbung (NEUBERG, MANDEL, *C.* **1916** I, 439). — Natriumsalz. $[\alpha]_D^{20}$: +0,40° (in Wasser; c = 10) (LEVENE, MEYER, *J. biol. Chem.* **26**, 361). — $Ca(C_6H_{11}O_7)_2 + 4H_2O$. Krystalle (aus Wasser). Verliert im Vakuum über H_2SO_4 3 Mol H_2O. $[\alpha]_D^{20}$: +1,5° (nach dem Trocknen; $4^0/_0$ige Lösung) (N.). — Chininsalz. Kugelige Aggregate (aus absol. Alkohol). F: 160°; $[\alpha]_D^{20}$: —98,7° (in Wasser; p = 4) (N., *A.* **403**, 280). — Brucinsalz $C_{23}H_{26}O_4N_2 + C_6H_{12}O_7$. Schmilzt nach dem Trocknen bei 100° bei 170°; $[\alpha]_D^{20}$: —21° (in Wasser; p = 2,6) (L., M., *J. biol. Chem.* **26**, 361). Von NEF (*A.* **403**, 279) wird ein Brucinsalz als wasserhaltige Prismen (aus $95^0/_0$igem Alkohol) vom Schmelzpunkt 141—143° und $[\alpha]_D^{20}$: —23,4° (in Wasser; p = 4) beschrieben. — Strychninsalz. Nadeln (aus heißem Alkohol oder Methanol) (E. FISCHER, HERTZ, *B.* **25**, 1257). Zersetzt sich bei 120—125°; $[\alpha]_D^{20}$: —18,25° (in Wasser; p = 4) (N.). Leicht löslich in warmem Wasser (F., H.).

d-Galaktonsäureamid $C_6H_{13}O_6N = HO \cdot CH_2 \cdot [CH(OH)]_4 \cdot CO \cdot NH_2$ *(S. 550)*. *B.* Aus Galaktonsäurelacton in absol. Alkohol beim Einleiten von trocknem Ammoniak (WEERMAN, *R.* **37**, 30). — Nadeln (aus Wasser). F: 172—173° (Zers.) (W.), 172—172,5° (HUDSON, KOMATSU, *Am. Soc.* **41**, 1146). $[\alpha]_D^{16}$: +36,7° (in Wasser; p = 1,5) (W.); $[\alpha]_D^{20}$: +30,2° (in Wasser; c = 5) (H., K.). Löslich in Wasser, schwer löslich in heißem Methanol und heißem Äthylalkohol, unlöslich in Ligroin, Aceton, Benzol, Äther und Essigester (W.). — Gibt bei der Einw. von Natriumhypochloritlösung d-Lyxose (W.).

β) ***l-Galaktonsäure*** (Konfiguration entsprechend Formel II, s. S. 190) *(S. 550)*. *B.* Aus l-Galaktose durch Bromwasser (VAN EKENSTEIN, BLANKSMA, *C.* **1914** I, 965). — l-Galaktonsaures Calcium wird durch H_2O_2 in Gegenwart von Ferriacetat zu l-Lyxose oxydiert.

2. 1.2.3.4.5-Pentaoxy-hexan-carbonsäuren-(1), α.β.γ.δ.ε-Pentaoxy-önanthsäuren $C_7H_{14}O_7 = CH_3 \cdot [CH(OH)]_5 \cdot CO_2H$.

a) ***α-Rhamnohexonsäure***

$$C_7H_{14}O_7 = CH_3 \cdot \overset{\large OH}{\underset{\large H}{C}}-\overset{\large OH}{\underset{\large H}{C}}-\overset{\large H}{\underset{\large OH}{C}}-\overset{\large H}{\underset{\large OH}{C}}-\overset{\large OH}{\underset{\large H}{C}} \cdot CO_2H$$ *(S. 550)*.

Brucinsalz. Warzenförmige Krystallaggregate (aus Alkohol). F: 120—123°; leicht löslich in Wasser und heißem Alkohol (E. FISCHER, MORRELL, *B.* **27**, 387).

b) ***β-Rhamnohexonsäure***

$$C_7H_{14}O_7 = CH_3 \cdot \overset{\large OH}{\underset{\large H}{C}}-\overset{\large OH}{\underset{\large H}{C}}-\overset{\large H}{\underset{\large OH}{C}}-\overset{\large H}{\underset{\large OH}{C}}-\overset{\large H}{\underset{\large OH}{C}} \cdot CO_2H$$ *(S. 551)*.

Brucinsalz. Kugelige Krystallaggregate (aus absol. Alkohol). F: 114—118°; sehr leicht löslich in Wasser, schwer in Aceton, sehr wenig in Äther (E. FISCHER, MORRELL, *B.* **27**, 388).

c) ***α-Rhodeohexonsäure***

$$C_7H_{14}O_7 = CH_3 \cdot CH(OH) \cdot \overset{\large OH}{\underset{\large H}{C}}-\overset{\large OH}{\underset{\large H}{C}}-\overset{\large H}{\underset{\large OH}{C}}-\overset{\large OH}{\underset{\large H}{C}} \cdot CO_2H.$$

Zur Konfiguration vgl. VOTOČEK (*B.* **43**, 474), FREUDENBERG, RASCHIG (*B.* **62**, 377) und Ergw. Bd. I, S. **441** Anm. 1. — *B.* Das Bariumsalz entsteht bei der Verseifung des Amids der α-Rhodeohexonsäure mit Barytwasser (KRAUZ, *B.* **43**, 484; vgl. VOTOČEK, *B.* **43**, 474). α-Rhodeohexonsäure entsteht beim Erhitzen des Lactons der β-Rhodeohexonsäure mit Pyridin auf 150° (K.). — Sirup. Die Säure geht, auch in wäßr. Lösung, sehr leicht in das Lacton über (K.). $[\alpha]_D^{20}$: —30,25° (in $0,8^0/_0$iger wäßr. Lösung) (K.). — Liefert mit Salpetersäure (D: 1,2) bei 40° Zuckersäure (?) (V.). — $Ba(C_7H_{13}O_7)_2$. Krystalle (aus heißem Wasser). $[\alpha]_D^{20}$: +6,87° (c = 6 in wäßr. Lösung) (K.). — Bleisalz. Krystalle (K.).

Amid $C_7H_{15}O_6N = CH_3\cdot[CH(OH)]_5\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Aus Rhodeose und wäßr. Blausäurelösung in Gegenwart von wenig verd. Ammoniak, neben dem Amid der β-Rhodeohexonsäure (KRAUZ, *B.* **43**, 482; vgl. VOTOČEK, *B.* **43**, 474). — Prismen. F: 206° (K.).

d) ***β-Rhodeohexonsäure*** $C_7H_{14}O_7 = CH_3\cdot CH(OH)\cdot C(H)(OH)—C(H)(OH)—C(OH)(H)—C(OH)(H)\cdot CO_2H$.

```
                        OH OH H  H
CH3·CH(OH)·C——C——C——C·CO2H
                        H  H  OH OH
```

Zur Konfiguration vgl. α-Rhodeohexonsäure. — *B.* Das Bariumsalz entsteht bei der Verseifung des Amids der β-Rhodeohexonsäure mit Barytwasser (KRAUZ, *B.* **43**, 484; vgl. VOTOČEK, *B.* **43**, 475). β-Rhodeohexonsäure entsteht beim Erhitzen des Lactons der α-Rhodeohexonsäure mit Pyridin auf 150° (K.). — Sirup. Die Säure geht auch in wäßr. Lösung in das Lacton über (K.). $[\alpha]_D^{20}$: —44,25° (in 1,8%iger wäßr. Lösung) (K.). — $Ba(C_7H_{13}O_7)_2$. Krystalle (aus Wasser). $[\alpha]_D^{20}$: —1,49° (c = 6,5 in wäßr. Lösung) (K.). — Bleisalz. Krystalle (K.).

Amid $C_7H_{15}O_6N = CH_3\cdot[CH(OH)]_5\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Aus Rhodeose und wäßr. Blausäurelösung in Gegenwart von wenig verd. Ammoniak, neben dem Amid der α-Rhodeohexonsäure (KRAUZ, *B.* **43**, 482; vgl. VOTOČEK, *B.* **43**, 474). — Pulver. F: 197—198° (K.).

b) Oxy-carbonsäuren $C_nH_{2n-2}O_7$.

1. Oxycarbonsäuren $C_5H_8O_7$.

1. ***1.2.3-Trioxy-propan-dicarbonsäuren-(1.3), α.β.α′-Trioxy-glutarsäuren*** $C_5H_8O_7 = HO_2C\cdot CH(OH)\cdot CH(OH)\cdot CH(OH)\cdot CO_2H$.

a) ***Arabotrioxyglutarsäuren*** $C_5H_8O_7 =$

```
        H  H  OH                    OH OH H
I. HO2C·C——C——C·CO2H   und   II. HO2C·C——C——C·CO2H.
        OH OH H                     H  H  OH
```

α) ***d-Trioxyglutarsäure*** (Konfiguration entsprechend Formel I) *(S. 552)*. *B.* Aus d-Arabonsäure (SPOEHR, *Am.* **43**, 241; vgl. NEF, *A.* **403**, 252) oder d-Lyxonsäure-γ-lacton (N., *A.* **403**, 250) bei der Oxydation mit Salpetersäure (D: 1,2). — Tafeln (aus Wasser). F: 128°; $[\alpha]_D^{20}$: +22,2° (in Wasser; p = 4) (N.). — $CaC_5H_6O_7 + 2H_2O$. Mikroskopische Krystalle (aus Wasser) (SP.).

β) ***l-Trioxyglutarsäure*** (Konfiguration entsprechend Formel II, s. o.) *(S. 552)*. *B.* Aus Rhodeonsäurelacton durch Erwärmen mit Salpetersäure (D: 1,2) (VOTOČEK, *B.* **43**, 472). — $[\alpha]_D$: —18,5°. — Kaliumsalz. $[\alpha]_D$: +9,3° (in Wasser). — Chininsalz $2C_{20}H_{24}O_2N_2 + C_5H_8O_7 + 5H_2O$. Nadeln (aus Wasser). F: 172° (NEUBERG, WOHLGEMUTH, *H.* **35**, 59 Anm.), 180° (KILIANI, LOEFFLER, *B.* **38**, 3624 Anm. 4). $[\alpha]_D$: —112,5° (c = 2) (N., W.). Unlöslich in kaltem, sehr wenig löslich in heißem Alkohol und kaltem Wasser, ziemlich in heißem Wasser (N., W.). — Brucinsalz $2C_{23}H_{26}O_4N_2 + C_5H_8O_7$. Nädelchen (aus 50%igem Alkohol). Sintert bei 175°; schmilzt unscharf einige Grade höher; $[\alpha]_D$: —41,67° (c = 2) (N., W.).

b) ***Xylotrioxyglutarsäure*** $C_5H_8O_7 = HO_2C\cdot C(OH)(H)—C(H)(OH)—C(OH)(H)\cdot CO_2H$ *(S. 553)*.

```
          OH H  OH
HO2C·C——C——C·CO2H
          H  OH H
```

B. Bei der Oxydation von Isorhodeose mit Salpetersäure (D: 1,2) bei 50—55° (VOTOČEK, *B.* **44**, 822). — F: 150—151°. — $BaC_5H_6O_7 + H_2O$.

c) ***Präparate von Trioxyglutarsäure, deren Einheitlichkeit fraglich ist.***

α) Trioxyglutarsäure aus Digitalonsäurelacton $C_5H_8O_7 = HO_2C\cdot CH(OH)\cdot CH(OH)\cdot CH(OH)\cdot CO_2H$. Ein Monomethyläther $C_6H_{10}O_7$ einer Trioxyglutarsäure ist die linksdrehende α.β.β′-Trioxy-adipinsäure von KILIANI (*B.* **38**, 3622; *Hptw. Bd. III, S. 554*) (K., *B.* **49**, 709 Anm. 1). — Chininsalz $2C_{20}H_{24}O_2N_2 + C_6H_{10}O_7 + 6H_2O$. Nadeln (aus Wasser). F: 128—130°; verliert das Krystallwasser beim Erhitzen.

β) Trioxyglutarsäure aus Dextro-d-chitosaminheptonsäure $C_5H_8O_7 = HO_2C\cdot CH(OH)\cdot CH(OH)\cdot CH(OH)\cdot CO_2H$. *B.* Man behandelt Dextro-d-chitosaminheptonsäure mit $AgNO_2$ und Salzsäure und oxydiert das Reaktionsprodukt mit Salpetersäure (LEVENE, MATSUO, *J. biol. Chem.* **39**, 116). — Anfangsdrehung $[\alpha]_D^{25}$: +8,5°; Enddrehung (nach 24 Stdn.): +14,5° (Calciumsalz in 2,5%iger Salzsäure; c = 2). — $CaC_5H_6O_7$.

γ) Trioxyglutarsäure aus Laevo-d-chondrosaminheptonsäure $C_5H_8O_7$ = $HO_2C\cdot CH(OH)\cdot CH(OH)\cdot CH(OH)\cdot CO_2H$. *B.* Man behandelt Laevo-d-chondrosaminheptonsäure mit $AgNO_3$ und Salzsäure und oxydiert das Reaktionsprodukt mit Salpetersäure (LEVENE, MATSUO, *J. biol. chem.* **39**, 113). — $[\alpha]_D^{20}$: +5,0° (Calciumsalz in 2,5%iger Salzsäure; c = 2). — $CaC_5H_6O_7$.

δ) Trioxyglutarsäure aus Cellulosenitrat $C_5H_8O_7$ = $HO_2C\cdot CH(OH)\cdot CH(OH)\cdot CH(OH)\cdot CO_2H$. *B.* Durch Schütteln von Cellulosenitrat (13% N) mit 10%iger Kalilauge (BERL, FODOR, *C.* **1910 II**, 1039). — Reduziert ammoniakalische Silberlösung, nicht aber FEHLINGsche Lösung. — $BaC_5H_6O_7$.

2. ***1.2.3-Trioxy-propan-dicarbonsäure-(1.2), Oxymethylweinsäure*** $C_5H_8O_7$ = $HO_2C\cdot C(CH_2\cdot OH)(OH)\cdot CH(OH)\cdot CO_2H$ *(S. 554).* — Brucinsalz $2C_{23}H_{26}O_4N_2 + C_5H_8O_7$. F: 148—150° (Zers.); $[\alpha]_D^{20}$: —27,2° (in Wasser; c = 0,6); löslich in Aceton (VONGERICHTEN, MÜLLER, *B.* **39**, 240).

2. Oxycarbonsäuren $C_6H_{10}O_7$.

1. ***1.2.3-Trioxy-butan-dicarbonsäuren-(1.4), α.β.β'-Trioxy-adipinsäuren*** $C_6H_{10}O_7$ = $HO_2C\cdot CH(OH)\cdot CH(OH)\cdot CH(OH)\cdot CH_2\cdot CO_2H$.

Linksdrehende α.β.β'-Trioxy-adipinsäure von KILIANI $C_6H_{10}O_7$ = $HO_2C\cdot CH(OH)\cdot CH(OH)\cdot CH(OH)\cdot CH_2\cdot CO_2H$ *(S. 554).* Ist als Monomethyläther einer Trioxyglutarsäure (s. S. 192) erkannt worden (KILIANI, *B.* **49**, 709 Anm. 1).

2. ***1.2.4-Trioxy-butan-dicarbonsäuren-(1.4), α.β.α'-Trioxy-adipinsäuren*** $C_6H_{10}O_7$ = $HO_2C\cdot CH(OH)\cdot CH(OH)\cdot CH_2\cdot CH(OH)\cdot CO_2H$.

a) Metasaccharonsäure, α-d-Galaktometasaccharonsäure $C_6H_{10}O_7$=$HO_2C\cdot CH(OH)\cdot CH(OH)\cdot CH_2\cdot CH(OH)\cdot CO_2H$ *(S. 554).* F: 155° (NEF, *A.* **376**, 83; KILIANI, *B.* **44**, 111). $[\alpha]_D^{20}$: +22,25° (in Wasser; p = 4) (N.). — Liefert beim Erhitzen mit NaCl und Acetanhydrid auf 100—110° das γ-Lacton der 2-Oxy-butadien-(1.3)-dicarbonsäure-(1.4) (NEF, *A.* **376**, 88). — Natriumsalz. $[\alpha]_D^{20}$: +19,11° (in Wasser; p = 4) (N.).

b) β-d-Galaktometasaccharonsäure $C_6H_{10}O_7$ = $HO_2C\cdot CH(OH)\cdot CH(OH)\cdot CH_2\cdot CH(OH)\cdot CO_2H$. Wird von NEF (*A.* **376**, 83) als identisch mit Parasaccharonsäure *(Hptw. Bd. III, S. 555)* betrachtet; vgl. dagegen KILIANI, *B.* **44**, 111. — *B.* Die zugehörige Lactonsäure entsteht bei der Oxydation von β-d-Galaktometasaccharin mit Salpetersäure (D: 1,21) bei 60° (NEF, *A.* **376**, 83). — Natriumsalz. $[\alpha]_D^{20}$: —18,23° (in Wasser; p = 4).

c) α-d-Dextrometasaccharonsäure $C_6H_{10}O_7$ = $HO_2C\cdot CH(OH)\cdot CH(OH)\cdot CH_2\cdot CH(OH)\cdot CO_2H$. *B.* Bei der Oxydation von α-d-Dextrometasaccharin mit Salpetersäure (D: 1,21) bei 60° (NEF, *A.* **376**, 104). — Sirup. $[\alpha]_D^{20}$: —1,36 (p = 3,5). — Liefert beim Erwärmen mit NaCl und Acetanhydrid auf 100—110° das γ-Lacton der 2-Oxy-butadien-(1.3)-dicarbonsäure-(1.4). — Natriumsalz. $[\alpha]_D$: —3,97° (in Wasser; p = 3,6). — $CaC_6H_8O_7 + H_2O$. Tafeln (aus Wasser). Sehr wenig löslich.

d) β-d-Dextrometasaccharonsäure $C_6H_{10}O_7$ = $HO_2C\cdot CH(OH)\cdot CH(OH)\cdot CH_2\cdot CH(OH)\cdot CO_2H$. *B.* Die zugehörige Lactonsäure entsteht aus β-d-Dextrometasaccharin bei der Oxydation mit Salpetersäure (D: 1,21) bei 60° (NEF, *A.* **376**, 102). — Natriumsalz. $[\alpha]_D^{20}$: —35,22° (in Wasser; p = 4).

3. ***2.3.4- oder 1.2.4-Trioxy-butan-dicarbonsäure-(1.2), Parasaccharonsäure*** $C_6H_{10}O_7$ = $HO\cdot CH_2\cdot CH(OH)\cdot C(OH)(CO_2H)\cdot CH_2\cdot CO_2H$ oder $HO\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot C(OH)(CO_2H)\cdot CH(OH)\cdot CO_2H$ *(S. 555).* Wird von NEF (*A.* **376**, 83) als identisch mit β-d-Galaktometasaccharonsäure (s. oben) betrachtet; vgl. dagegen KILIANI, *B.* **44**, 111.

c) Oxy-carbonsäuren $C_nH_{2n-4}O_7$.

1. Oxymethantricarbonsäure $C_4H_4O_7$ = $HO\cdot C(CO_2H)_3$.

Cyantartronsäurediäthylester $C_8H_{11}O_5N$ = $NC\cdot C(OH)(CO_2\cdot C_2H_5)_2$. *B.* Aus Mesoxalsäurediäthylester und Cyanwasserstoff bei 30° (CURTISS, NICKELL, *Am. Soc.* **35**, 886). — Farbloses, zähes Öl. D_4^{25}: 1,16. Leicht löslich in Äther, Benzol, Chloroform, Alkohol, Aceton und Essigester, unlöslich in Ligroin und Wasser. Löslich in Alkalien mit tiefgelber Farbe. — Wird bei längerem Aufbewahren bernsteingelb. Wird oberhalb 90° in HCN und Mesoxalsäureester zersetzt. Einwirkung von Natrium: C., N. Gibt mit Diäthylamin Oxymethan-tricarbonsäure-diäthylester-diäthylamidin $(C_2H_5)_2N\cdot C(:NH)\cdot C(OH)(CO_2\cdot C_2H_5)_2$, mit Benzylamin die Verbindung $C_6H_5\cdot CH_2\cdot N[C(:NH)\cdot C(OH)(CO_2\cdot C_2H_5)_2]_2$.

2. Oxycarbonsäuren $C_6H_8O_7$.

1. ***2-Oxy-propan-tricarbonsäure-(1.2.3), Citronensäure*** $C_6H_8O_7 = HO_2C \cdot CH_2 \cdot C(OH)(CO_2H) \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ *(S. 556)*. Zur Konstitution vgl. BÜLOW, ENGLER, *B.* **51**, 1247.

Vorkommen, Bildung, Darstellung.

Zum Vorkommen der Citronensäure im Pflanzenreich vgl. F. CZAPEK, Biochemie der Pflanzen, 2. Aufl., Bd. III [Jena 1921], S. 88, 100. — Citronensäure findet sich im Saft der Erdbeeren zu 1%, der Himbeeren zu 2%, der Johannisbeeren zu 2—3,5% (MUTTELET, *C.* **1910** I, 376). Gehalt verschiedener Citronensäfte an Citronensäure: HUERRE, *C.* **1920** II, 94. Citronensäure-Gehalt verschiedener Früchte: ALBAHARY, *C.* **1912** I, 1502. Citronensäure findet sich ferner: In Weinen (BLAREZ, DENIGÈS, GAYON, *C.* **1914** I, 1010). Im Samen von Coffea liberica Bull. (GORTER, *A.* **372**, 237). Zum Vorkommen von gebundener Citronensäure in Preßhefe vgl. KUNZ, *C.* **1915** I, 101, 617. — Kuhmilch enthält ca. 0,2% (SOMMER, HART, *J. biol. Chem.* **35**, 313; DESMOULIÈRE, *C.* **1910** II, 1952), Stutenmilch ca. 0,22%, Ziegenmilch ca. 0,14%, Schafmilch ca. 0,11%, Eselinnenmilch ca. 0,1%, Frauenmilch ca. 0,08% Citronensäure (D.). Über den Citronensäure-Gehalt der Milch vgl. ferner J. KÖNIG, Chemie der menschlichen Nahrungs- und Genußmittel, Nachtrag A zu Bd. I [Berlin 1919], S. 340, 392.

B. Calciumcitrat soll bei der Einw. von ultraviolettem Licht auf eine wäßr. Lösung von Calciumglykolat oder ein Gemisch von Calciumglykolat und Calciummalat in wäßr. Lösung, ferner bei der Einw. von Kalkwasser auf Calciumglykolat und Calciummalat entstehen (BAUR, *B.* **46**, 860). Citronensäure konnte bei der Einw. von Citromyceten auf Äthylalkohol (HERZOG, POLOTZKY, *H.* **59**, 127; WEHMER, *Ch. Z.* **37**, 1393) und Milchzucker (W.) nicht erhalten werden. Zur Bildung aus Glycerin durch Citromycesarten vgl. WEHMER, *Ch. Z.* **37**, 37. Citronensäure entsteht bei der Vergärung von Rohrzucker durch Aspergillus niger (CURRIE, *J. biol. Chem.* **31**, 15; MOLLIARD, *C. r.* **168**, 361) und durch Aspergillus fumaricus (WEHMER, *B.* **51**, 1663). — Reinigung über das Calciumsalz: BUSS, D. R. P. 219002; *C.* **1910** I, 971; *Frdl.* **10**, 91. — Zur Darstellung vgl. R. O. HERZOG, Chemische Technologie der organischen Verbindungen, 2. Aufl. [Heidelberg 1927], S. 743; GEUTHER in F. ULLMANN, Enzyklopädie der technischen Chemie, 2. Aufl. Bd. III [Berlin-Wien 1929], S. 439.

Physikalische Eigenschaften.

Brechungsindices der krystallinischen Citronensäure: BOLLAND, *M.* **31**, 407. Die bei 25° gesättigte wäßr. Lösung von Citronensäure ist 12,54 normal (KNOX, RICHARDS, *Soc.* **115**, 520), die bei 20° gesättigte 3,816 molar (PRATOLONGO, *R. A. L.* [5] **22** I, 388). Löslichkeit von Citronensäure in Salzsäure und Schwefelsäure verschiedener Konzentration: K., R. Citronensäure löst sich in Dichloräthylen bei 15° zu 0,005%, in Trichloräthylen zu 0,012% (WESTER, *C.* **1915** I, 248). Leicht löslich in siedender Ameisensäure; 100 g 95%ige Ameisensäure lösen bei 20° 12,25 g Citronensäure (ASCHAN, *Ch. Z.* **37**, 1117). Löslich in Pyridin (NELSON, *Am. Soc.* **35**, 661). Verteilung zwischen Wasser und Äther bei 15° und 25,5°: PINNOW, *Fr.* **54**, 323; *C.* **1916** II, 954. Einfluß von Citronensäure auf die kritische Lösungstemperatur eines Wasser-Propionitril-Gemisches: SCHTSCHUKAREW, *Ph. Ch.* **71**, 107. Zustandsdiagramm des Systems $Na_2HPO_4 + 12H_2O$, $C_6H_8O_7 + H_2O$ und Wasser bei 20°: PRATOLONGO, *R. A. L.* [5] **22** I, 389. Kryoskopisches Verhalten der freien Säure, ihrer Ammonium- und Kaliumsalze in Wasser und wäßr. Erdalkaliphosphat-Lösungen: PR., *R. A. L.* [5] **20** I, 814; QUARTAROLI, *R. A. L.* [5] **21** I, 132; KENDALL, BOOGE, ANDREWS, *Am. Soc.* **39**, 2318. Oberflächenspannung einer wäßr. Lösung bei 0° und 30°: MORGAN, MC KIRAHAN, *Am. Soc.* **35**, 1763. Veränderung der Oberflächenspannung wäßr. Lösungen durch NaCl: SREBNITZKI, *C.* **1912** II, 568. Capillarer Aufstieg der wäßr. Lösung in Filtrierpapier: SKRAUP, *M.* **30**, 789. Geschwindigkeit der Koagulation von SiO_2-Sol durch wäßr. Citronensäure verschiedener Konzentration: HOLMES, *J. phys. Chem.* **22**, 511. Ultraviolettes Absorptionsspektrum der wäßrigen und alkoholischen Lösung: BIELECKI, HENRI, *B.* **46**, 2599. Elektrische Leitfähigkeit wäßr. Lösungen zwischen 0° und 65°: WHITE, JONES, *Am.* **44**, 181; SMITH, JONES, *Am.* **50**, 21. Elektrische Leitfähigkeit wäßr. Gemische von Citronensäure und Salzsäure bezw. Phosphorsäure oder Arsensäure: PRATOLONGO, *R. A. L.* [5] **22** I, 86. Zerstäubungs-Elektrizität wäßr. Lösungen: CHRISTIANSEN, *Ann. Phys.* [4] **40**, 115. — Dissoziationskonstante der ersten Stufe k_1 bei 25°: $8,7 \times 10^{-4}$ (WHITE, JONES; vgl. a. ENKLAAR, *Ph. Ch.* **80**, 626). Kryoskopie der Gemische mit wäßr. Kalilauge: CORNEC, *A. ch.* [8] **29**, 510. Brechungsindices von Gemischen mit Natronlauge oder Ammoniak: CO., *A. ch.* [8] **29**, 531. Dichte und elektrische Leitfähigkeit der Gemische mit wäßr. Ammoniak: HALL, BELL, *Am. Soc.* **33**, 711; H., *C.* **1911** II, 1914; CALCAGNI, BERNARDINI, *R. A. L.* [5] **20** II, 311; *G.* **43** I, 10. Elektrische Leitfähigkeit der Gemische mit $Be(OH)_2$: CALCAGNI, *R. A. L.* [5] **21** II, 343, 447; *G.* **43** I, 22. Potentiometrische Titration: ENKLAAR, *Ph. Ch.* **80**, 623; HILDEBRAND, *Am. Soc.* **35**, 854. Zur Neutralisationswärme vgl. BELL, COWELL, *Am. Soc.* **35**, 49. — Fällbarkeit der komplexen Aluminium-, Wismut- und Eisensalze der Citronensäure durch ammoniakalische Magnesiumsalz-Lösungen: QUARTAROLI, *G.* **44** I, 426.

Chemisches und biochemisches Verhalten.

Kohlensäurebildung in wäßr. Kaliumcitrat-Lösungen im Sonnenlicht bei Gegenwart verschiedener Katalysatoren: NEUBERG, PETERSON, *Bio. Z.* **67**, 63; vgl. auch HATT, *Ph. Ch.* **92**, 552. Bei längerer Einw. von Sonnenlicht auf wäßr. Citronensäurelösung in Gegenwart von Sauerstoff (CIAMICIAN, SILBER, *B.* **46**, 1562; *R. A. L.* [5] **22** I, 543) oder von Ferrisalzen (BENRATH, *A.* **382**, 226; *J. pr.* [2] **96**, 199; vgl. auch NEUBERG, *Bio. Z.* **29**, 283) entstehen Aceton und CO_2 (vgl. auch N., SCHEWKET, *Bio. Z.* **44**, 500). Citronensäure gibt mit Bromwasser im Sonnenlicht augenblicklich, im Dunkeln erst nach ca. 2 Monaten Pentabromaceton (CIUSA, PIERGALLINI, *R. A. L.* [5] **23** I, 825; *G.* **45** I, 63). Oxydation mit alkal. H_2O_2: HEIMROD, LEVENE, *Bio. Z.* **29**, 56. Bei Belichtung einer Lösung von Citronensäure in verd. Salpetersäure in Gegenwart von Ferrinitrat entstehen Aceton, Essigsäure, Blausäure, Formaldehyd, CO_2 und N_2O (B., *J. pr.* [2] **86**, 341). Oxydation durch Quecksilberchlorid bei Gegenwart anderer Oxydationsmittel: DHAR, *Soc.* **111**, 698. Bei der Einw. von $Mn_2O_3 \cdot H_2O$ entsteht Aceton-$\alpha.\alpha'$-dicarbonsäure (BÖESEKEN, VERKADE, *C.* **1917** I, 851). Citronensäure reduziert konz. Schwefelsäure bei 200° zu SO_2 (MILBAUER, NĚMEC, *J. pr.* [2] **99**, 95). Liefert beim Erhitzen mit Natronkalk bis unterhalb Rotglut unter vermindertem Druck Mesityloxyd und Aceton (CARPENTER, *Chem. N.* **109**, 5). Beim Kochen mit Alkohol entstehen die beiden Monoäthylester, die beiden Diäthylester und der Triäthylester, sowie etwas Aconitsäureester (WOLFRUM, PINNOW, *J. pr.* [2] **97**, 26, 33). Einfluß von Citronensäure auf die Oxydation von Hydrochinon durch H_2O_2 in Gegenwart von $FeCl_3$: COLIN, SÉNÉCHAL, *C. r.* **153**, 79, 282.

Ammoniumcitrat wird durch Bact. lactis aerogenes zu Essigsäure und CO_2 vergoren; 1 Mol Citronensäure gibt 2 Mol Essigsäure (BOSWORTH, PRUCHA, *J. biol. Chem.* **8**, 481); Bacillus cloacae liefert in Gegenwart von Sauerstoff CO_2, Essigsäure und Bernsteinsäure; bei Ausschluß von Sauerstoff entsteht außerdem Ameisensäure (THOMPSON, *C.* **1913** I, 1126). Natriumcitrat entwickelt mit Hefe CO_2 (NEUBERG, TIR, *Bio. Z.* **32**, 329). Zersetzung von Citronensäure durch verschiedene Pilze: HERZOG, RIPKE, *H.* **73**, 285. Oxydation von Citronensäure durch tierische Gewebe: BATTELLI, STERN, *Bio. Z.* **31**, 478; **34**, 263; **36**, 137. Wirkung von Citraten auf den tierischen Organismus: SALANT, WISE, *J. biol. Chem.* **28**, 34; S., SWANSON, *C.* **1919** III, 1020; LOEB, *Bio. Z.* **66**, 278; COOK, ELLIOTT, *C.* **1918** I, 558; KRETSCHMER, *Bio. Z.* **58**, 399. Über den Einfluß der Citronensäure auf Fermente vgl. z. B. BERTRAND, ROSENBLATT, ROSENBLATT, *C. r.* **153**, 1518; **154**, 838; *Bl.* [4] **11**, 183, 467; BACH, SBARSKY, *Bio. Z.* **34**, 479. Einw. auf die alkoh. Gärung: ROSENBLATT, ROZENBAND, *Bl.* [4] **7**, 694; ROSENBLATT, ROSENBLATT, *Bl.* [4] **13**, 927. Einfluß auf das Wachstum von Aspergillus niger: KIESEL, *C. r.* **155**, 195. — Einfluß von Natriumcitrat auf die Gerinnbarkeit des Blutes: FOLLEY, *C. r.* **167**, 653; SALANT, WISE, *J. biol. Chem.* **28**, 57.

Analytisches.

$TiCl_3$ erzeugt in siedenden Lösungen der neutralen Alkalicitrate eine Violettfärbung (MONNIER, *C.* **1916** I, 638). Citronensäure gibt — auch in Gegenwart verschiedener anderer organischer Säuren — beim Eindunsten mit wäßrig-alkoholischer Vanillinlösung und nachherigem Erwärmen mit 3—4 Tropfen verd. Schwefelsäure auf dem Wasserbad eine starke Violettfärbung; der Rückstand löst sich in Wasser mit grüner Farbe, die nach Zusatz von Ammoniak in Rot übergeht (HÄUSSLER, *Fr.* **53**, 368; *Ch. Z.* **38**, 937). Nachweis neben Glykolsäure und Milchsäure durch Extraktion mit Äther: PINNOW, *C.* **1919** IV, 441. Nachweis von Weinsäure in Citronensäure: PUSCH, *Ar.* **222**, 315; HILL, *C.* **1910** I, 1293; BROEKSMIT, *C.* **1917** II, 706; von Zucker in Citronensäure: H. Nachweis von Citronensäure in Weinsäure: B. Nachweis im Wein: FRESENIUS, GRÜNHUT, *Fr.* **52**, 31; MATHIEU, FERRE, *C.* **1913** II, 709, 1521; DENIGÈS, *C.* **1913** II, 2172; BAIER, NEUMANN, *C.* **1915** II, 205. Über den Nachweis von Citronensäure in Naturprodukten als Pentabromaceton vgl. KUNZ, *C.* **1915** I, 99. Nachweis in Naturprodukten und Heilmitteln: BROEKSMIT, *C.* **1918** I, 773; *C.* **1919** IV, 895. — Prüfung: Deutsches Arzneibuch, 6. Ausgabe [Berlin 1926], S. 16. — Bestimmung von Citronensäure durch Kochen mit einem Gemisch von HNO_3, Quecksilbernitrat und Mangannitrat und Wägen des entstandenen Niederschlages: GOWING-SCOPES, *C.* **1913** I, 743. Bestimmung als Pentabromaceton: KUNZ, *C.* **1915** I, 99. Bestimmung durch Erwärmen mit konz. Schwefelsäure auf 80—100° und Messen des entwickelten Kohlenoxyds: SPICA, *Ch. Z.* **34**, 1141. Bestimmung im Wein als Quecksilberverbindung der Acetondicarbonsäure: SCHAFFER, GURY, *C.* **1916** I, 389. Bestimmung in Fruchtsaft, Fruchtsirup und Wein: WARINGTON, *Soc.* **28**, 925; WILLAMAN, *Am. Soc.* **38**, 2197; ALBAHARY, *C.* **1912** I, 1503; KUNZ, *C.* **1915** I, 99; in der Milch: DESMOULIÈRE, *C.* **1910** II, 1951; K., *C.* **1915** I, 100; **1919** II, 279. Bestimmung in Blut und Harn: SALANT, WISE, *J. biol. Chem.* **28**, 28. Über Nachweis und Bestimmung von Citronensäure vgl. ferner: H. RÖTTGER, Lehrbuch der Nahrungsmittelchemie, 5. Aufl. [Leipzig 1926], S. 839, 853, 1397; HOPPE-SEYLER-THIERFELDER, Handbuch der physiologisch- und pathologisch-chemischen Analyse, 9. Aufl. [Berlin 1924], S. 96, 929; ROSENTHALER, Der Nachweis organischer Verbindungen, 2. Aufl. [Stuttgart 1923], S. 354ff.

Salze der Citronensäure (Citrate).

Löslichkeit von Citraten in Wasser: PICKERING, *Soc.* 109, 240, 246. — $(NH_4)_2C_6H_6O_7$. *B.* Wird wasserfrei aus Ammoniakgas und Citronensäure in absol. Alkohol dargestellt (HALL, *Am. Soc.* 37, 211). Zersetzt sich langsam in feuchter Luft oder in wäßr. Lösung (H.). Lösungsvermögen der wäßr. Lösungen für $CaCO_3$ bei 25°: RINDELL, *Ph. Ch.* 70, 454. — Brechungsindices der Krystalle eines Lithiumcitrats: BOLLAND, *M.* 31, 390. — Trinatriumcitrat. Oberflächenspannung und Viscosität von wäßr. Natriumcitratlösungen: SCHRYVER, *Pr. Roy. Soc.* [B] 83, 110; *C.* 1911 I, 1298. Einfluß von Natriumcitrat auf die Löslichkeit von Äther in Wasser: THORIN, *Ph. Ch.* 89, 688. Einfluß von Natriumcitrat auf die Beständigkeit von Solen: BROSSA, FREUNDLICH, *Ph. Ch.* 89, 325; GANN, *C.* 1916 II, 50. Aufladung von Membranen durch Natriumcitrat: HAMBURGER, *Ph. Ch.* 92, 395. — $K_3C_6H_5O_7 + H_2O$. Oberflächenspannung wäßr. Lösungen: MORGAN, MC KIRAHAN, *Am. Soc.* 35, 1763. — $Cu_3(C_6H_5O_7)_2 + CuO + 5H_2O$. Dunkelgrüne Krystalle, die bei 100° unter Verlust von $3H_2O$ lavendelblau werden (PICKERING, *Soc.* 101, 179; 103, 1356). Über weitere Kupfercitrate vgl. P. Farbstärke wäßr. Kupfercitratlösungen: P., *Soc.* 101, 1628. Einw. von KOH auf eine Kupfercitratlösung: P., *Soc.* 101, 186. — Über Kalium-Kupfer-Citrate vgl. P., *Soc.* 97, 1837; 101, 1628. — $Ag_3C_6H_5O_7$. Unlöslich in Pyridin (NELSON, *Am. Soc.* 35, 660). Einw. von ultravioletten Strahlen: CERNOVODEANU, HENRI, *C. r.* 150, 549; HENRI, *C. r.* 153, 265, 427; KROPF, *C.* 1919 IV, 168. — Über Berylliumcitrate vgl. CALCAGNI, *R. A. L.* [5] 21 II, 343, 447; *G.* 43 I, 23. — Über Magnesiumcitrate vgl. LÉGER, *C.* 1916 II, 75, 762; BLOMBERG, SWART, *C.* 1914 II, 130. Das Salz $Mg_{11}H_2(C_6H_4O_7)_6 + 13H_2O$ (KÄMMERER, *A.* 170, 182) konnte nicht wiedererhalten werden (LÉGER, *C. r.* 160, 663); statt dessen entsteht das Salz $Mg_3(C_6H_5O_7)_2 + 9H_2O$ (L.). — $Mg_3(C_6H_5O_7)_2 + 7$ bis $8H_2O$. Weiße Masse. Löslich in 2 Tln. kaltem Wasser; die Lösung scheidet das Hydrat mit 13 bezw. 14 Mol Wasser ab (L., *C. r.* 160, 660, 662; *J. Pharm. Chim.* [7] 12, 5, 8; vgl. auch SWART, BLOMBERG, *C.* 1916 I, 1140; L., *C.* 1916 I, 1140). — $Mg_3(C_6H_5O_7)_2 + 9H_2O$. Prismen. Unlöslich in siedendem Wasser, leicht löslich in Ammoniak. Beständig bei 110°. Verliert das Krystallwasser bei 175° (L.). — $Mg_3(C_6H_5O_7)_2 + 13$ oder $14H_2O$. Mikroskopische, quadratische Blättchen. Verliert bei 110° 11 Mol Wasser, den Rest erst bei 150—155° (L.). Löslich in Wasser von 25° zu 1,8% (BLOMBERG, *C.* 1915 I, 126; SWART, BL., *J. Pharm. Chim.* [7] 12, 387; vgl. PICKERING, *Soc.* 109, 240). — $Mg_3(C_6H_5O_7)_2 + 2NH_3 + 5H_2O$. Glänzende Blättchen. Sehr leicht löslich in Wasser. Zersetzt sich allmählich an feuchter Luft unter NH_3-Entwicklung. Die wäßr. Lösung scheidet an der Luft das Hydrat mit 13 bezw. 14 Mol Wasser aus (L.). — Calciumcitrate. Einfluß der Temperatur und der Konzentration auf die Bildung der Calciumcitrate: PARROZZANI, *C.* 1910 I, 514. Über komplexe Calciumcitrate vgl. RINDELL, *Ph. Ch.* 70, 456. — $Ca_3(C_6H_5O_7)_2 + 4H_2O$. Löslich bei 40° in 1180 Tln. Wasser, bei 90° in 1730 Tln. Wasser (BLOMBERG, *C.* 1915 I, 127). — Über Bariumcitrate vgl. QUARTAROLI, *C.* 1910 II, 1131.

Über Borocitrate des Hexamethylentetramins s. bei Hexamethylentetramin, Ergw. Bd. I, S. 314. — $Sc_4(C_6H_4O_7)_3 + 6H_2O$. Weißer Niederschlag. Verliert über Schwefelsäure 2 Mol Wasser, bei 100° weitere 2 Mol (CROOKES, *C.* 1910 II, 546; *Chem. N.* 102, 98). — Neodymcitrat. Absorptionsspektrum in Wasser und Salzsäure: JONES, STRONG, *Am.* 45, 32. — $C_6H_8O_7 + NH_4VO_3$. Gelbliche Krystalle. Ziemlich leicht löslich in warmem Wasser. Die Lösung färbt sich beim Kochen erst grün, dann blau unter Bildung von Aceton (BARBIERI, *R. A. L.* [5] 24 I, 727). — $C_6H_8O_7 + NaVO_3$. Krystalle (B.). — $C_6H_8O_7 + KVO_3$. Krystalle. Verliert bei 100° 1 Mol Wasser (B.). — $(VO_2)Ag_2C_6H_4O_7$. Ist vielleicht das Silbersalz eines Vanadinsäurecitronensäureesters. Mikrokrystallinisches Pulver (B.). Unlöslich in Wasser. — $Te(C_6H_6O_7)_2$. Krystalle (HAGEMAN, *Am. Soc.* 41, 343, 339). Löslich in Wasser, Alkohol, Äther, Essigester, schwer löslich in Aceton. Die wäßr. Lösung ist bei Siedetemperatur beständig. — Über Komplexsalze mit MoO_3 vgl. RIMBACH, WINTGEN, *Ph. Ch.* 74, 248; WINTGEN, *Z. anorg. Ch.* 74, 287. — Urancitrate. $(UO_2)_3(C_6H_5O_7)_2 + 6H_2O$. Gelbe Krystalle (COURTOIS, *C. r.* 158, 1690). Sehr leicht löslich in Wasser. Verliert im Vakuum oder bei 100° 4 Mol Krystallwasser, bei 160° ein weiteres Mol Wasser. Beginnt sich bei 180° zu zersetzen. An der Luft geht das Monohydrat wieder in das Hexahydrat über. Die konz. wäßr. Lösung scheidet ein schwer lösliches basisches Salz $(UO_2)_3(C_6H_5O_7)_2 + 2UO_3 + 24H_2O$ aus. Die wäßr. Lösung zersetzt sich im Licht unter CO_2-Entwicklung. — Ultraviolettes Absorptionsspektrum der wäßr. Lösungen von Uranyl- und Uranocitrat: MAZZUCCHELLI, PERRET, *R. A. L.* [5] 22 II, 448. — Natriumuranylcitrat. Elektrolyse wäßr. Lösungen: PIERLÉ, *J. phys. Chem.* 23, 539. — Über komplexe Mangancitrate vgl. TAMM, *Ph. Ch.* 74, 499. — Ammoniumferricitrat. Potential der Eisenelektrode in der wäßr. Lösung: DHAR, URBAIN, *C. r.* 169, 1397. — PICKERING (*Soc.* 107, 943, 951) beschreibt folgende Kobaltcitrate, deren Einheitlichkeit zum Teil fraglich sein dürfte: $Co_3(C_6H_5O_7)_2 + 2H_2O$. Krystalle. Beständig bei 100°, bei 150° wasserfrei. — $CoC_6H_6O_7$. Bei 10° lösen sich 0,2 g Kobalt in 100 cm³ Wasser. — $K_4Co(C_6H_5O_7)_2$. Krystalle. Bei 10° lösen sich 3,04 g Kobalt in 100 cm³ Wasser. — $KCoC_6H_5O_7 + 4H_2O$. Rote Tafeln. Wird bei 100° wasserfrei. Bei 10° lösen sich 1,05 g Kobalt in 100 cm³ Wasser.

Funktionelle Derivate der Citronensäure.

Asymm. Citronensäuremonoäthylester $C_8H_{12}O_7 = HO_2C\cdot CH_2\cdot C(OH)(CO_2H)\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ *(S. 567)*. Nach WOLFRUM, PINNOW (*J. pr.* [2] 97, 41) sind die von PETRIEW, EGHIS (Ж. 7, 157) und CLAUS (*B.* 8, 867) als Citronensäuremonoäthylester beschriebenen Verbindungen keine reinen Präparate. — *V.* Im Citronensaft (W., P., *Z. Nahr.-Genußm.* 30, 144; *C.* 1915 II, 901). — *B.* In geringer Menge bei der Verseifung von asymmetrischem Citronensäurediäthylester mit verd. Schwefelsäure bei 100° (P., *Z. El. Ch.* 24, 277). Neben dem symm. Monoäthylester, den Diäthylestern und dem Triäthylester bei 25-stdg. Kochen einer alkoh. Lösung von Citronensäure; Reinigung über das Calciumsalz (W., P.). — Prismen (aus Äther). F: 108,5—109,5°; sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol, mäßig löslich in heißem Äther (W., P.). Verteilung zwischen Wasser und Äther bei 15° und 27°: W., P. Dichte der wäßr. Lösungen bei 15°: W., P. Elektrolytische Dissoziationskonstante k: $7,6\times10^{-4}$ (P., *Z. El. Ch.* 24, 23; W., P., *J. pr.* [2] 97, 48). Geschwindigkeit der Verseifung durch verd. Natronlauge zwischen 8° und 100°: P., *Z. El. Ch.* 24, 29; W., P. — $2CuC_8H_{10}O_7 + Cu(OH)_2 + 2H_2O$. Mikrokrystallinisch (W., P.). — $Ag_2C_8H_{10}O_7$. Flocken (W., P.). — $CaC_8H_{10}O_7$. Zu Drusen vereinigte Nadeln (W., P.). — $4ZnC_8H_{10}O_7 + Zn(OH)_2 + 13H_2O$. Prismen und Tafeln (W., P.). — $PbC_8H_{10}O_7$. Schwer löslich in kaltem Wasser (W., P.).

Symm. Citronensäuremonoäthylester $C_8H_{12}O_7 = HO_2C\cdot CH_2\cdot C(OH)(CO_2\cdot C_2H_5)\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Neben anderen Estern beim Kochen der Citronensäure mit Alkohol; Reinigung über das Zinksalz (WOLFRUM, PINNOW, *Z. Nahr.-Genußm.* 30, 146; *J. pr.* [2] 97, 35). Bei der Verseifung von Citronensäuretriäthylester (W., P., *J. pr.* [2] 97, 41). Bei der Verseifung des asymm. Citronensäurediäthylesters mit verd. Schwefelsäure bei 100° (P., *Z. El. Ch.* 24, 277). — Prismen (aus Äther). F: 97,5—98,5°. Sehr leicht löslich in Wasser, leicht in Aceton, mäßig in kaltem Äther, sehr wenig in CS_2, Chloroform, Benzol (W., P.). Verteilung zwischen Wasser und Äther bei 15° und 26°: W., P.; P., *C.* 1919 IV, 441. Elektrolytische Dissoziationskonstante k: $2,3\times10^{-4}$ (P., *Z. El. Ch.* 24, 23; W., P., *J. pr.* [2] 97, 48). Geschwindigkeit der Verseifung durch verd. Natronlauge zwischen 0° und 100°: P., *Z. El. Ch.* 24, 27. — $2CuC_8H_{10}O_7 + Cu(OH)_2 + 5H_2O$. Grünblaue Prismen (aus verd. Alkohol) (W., P., *J. pr.* [2] 97, 40). — $Ag_2C_8H_{10}O_7$. Tafeln (aus Wasser); sehr wenig löslich in kaltem, mäßig löslich in heißem Wasser (W., P.). — $3ZnC_8H_{10}O_7 + Zn(OH)_2$ (W., P.). — $2ZnC_8H_{10}O_7 + Zn(OH)_2$. Mikrokrystallinisch (W., P.). — $2ZnC_8H_{10}O_7 + Zn(OH)_2 + 3H_2O$ (W., P.). — $5PbC_8H_{10}O_7 + 3Pb(OH)_2$. Öliger bezw. käsiger Niederschlag; sehr wenig löslich in heißem Wasser (W., P.). — $4PbC_8H_{10}O_7 + Pb(OH)_2$ (W., P.).

Asymm. Citronensäurediäthylester $C_{10}H_{16}O_7 = HO_2C\cdot CH_2\cdot C(OH)(CO_2\cdot C_2H_5)\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ *(S. 568)*. Die von CLAUS (*B.* 8, 869) und SCHROETER (*B.* 38, 3198) beschriebenen Citronensäurediäthylester scheinen keine einheitlichen Präparate gewesen zu sein (WOLFRUM, PINNOW, *J. pr.* [2] 97, 43). — *B.* Durch fraktionierte Verseifung von Citronensäuretriäthylester mit NaOH (WOLFRUM, PINNOW, *J. pr.* [2] 97, 45). — Sirup. Schmeckt bitter. Elektrolytische Dissoziationskonstante k: $1,6\times10^{-4}$ (P., *Z. El. Ch.* 24, 22; W., P., *J. pr.* [2] 97, 48). Geschwindigkeit der Verseifung durch verd. Natronlauge zwischen 8° und 50°: P., *Z. El. Ch.* 24, 25. Gibt bei der Verseifung mit verd. Schwefelsäure bei 100° die beiden Citronensäure-monoäthylester (P., *Z. El. Ch.* 24, 277). — $AgC_{10}H_{15}O_7$. Nadeln. F: 109,5—110,5°. Lichtempfindlich. Leicht löslich in warmem Alkohol, ziemlich in heißem Wasser (W., P.).

Symm. Citronensäurediäthylester $C_{10}H_{16}O_7 = HO\cdot C(CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5)_2\cdot CO_2H$. *B.* Beim Kochen von Citronensäure oder asymm. Citronensäuremonoäthylester mit Alkohol (WOLFRUM, PINNOW, *J. pr.* [2] 97, 42). — Bitterschmeckende Nadeln oder Prismen (aus Äther oder Benzol durch Pentan). F: 58—59°; sehr leicht löslich in Wasser, Alkohol, Äther, Benzol; Verteilung zwischen Wasser und Äther bei 15° und 25,5°: W., P. Elektrolytische Dissoziationskonstante k: $5,2\times10^{-4}$ (P., *Z. El. Ch.* 24, 22; W., P., *J. pr.* [2] 97, 44). Geschwindigkeit der Verseifung durch verd. Natronlauge zwischen 6° und 50°: P., *Z. El. Ch.* 24, 29. — $NaC_{10}H_{15}O_7$. Nadeln. F: 144—145°. Sehr leicht löslich in Wasser, Alkohol, löslich in Aceton, unlöslich in Äther (W., P.). — $AgC_{10}H_{15}O_7$. Nadeln (aus Wasser). Lichtempfindlich (W., P.).

Citronensäuretriäthylester $C_{12}H_{20}O_7 = HO\cdot C(CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5)_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ *(S. 568)*. Magnetische Susceptibilität: PASCAL, *A. ch.* [8] 19, 44, 50. — Gibt bei der alkal. Verseifung zunächst den asymm. Citronensäurediäthylester, dann den symm. Citronensäuremonoäthylester; die beiden Reaktionen sind bimolekular (PINNOW, *Z. El. Ch.* 24, 22; WOLFRUM, PINNOW, *J. pr.* [2] 97, 41, 45; vgl. J. MEYER, *Z. El. Ch.* 24, 84; P., *Z. El. Ch.* 24, 270). Kinetik der Verseifung durch verd. Natronlauge zwischen 8° und 50°: P., *Z. El. Ch.* 24, 24.

Citronensäuretriallylester $C_{15}H_{20}O_7 = HO\cdot C(CH_2\cdot CO_2\cdot CH_2\cdot CH:CH_2)_2\cdot CO_2\cdot CH_2\cdot CH:CH_2$. *B.* Aus Citronensäure, Allylalkohol und H_2SO_4 (v. AUWERS, MOOSBRUGGER, *A.* 387, 199). — Kp_{12}: 207—208°. $D_4^{17,4}$: 1,1358. $n_\alpha^{17,4}$: 1,46798; $n_D^{17,4}$: 1,47142; $n_\beta^{17,4}$: 1,47839; $n_\gamma^{17,4}$: 1,48439.

Citronensäuretriamid, Citramid $C_6H_{11}O_4N_3 = HO\cdot C(CH_2\cdot CO\cdot NH_2)_2\cdot CO\cdot NH_2$ *(S. 569)*. *B.* Aus Citronensäuretriazid und NH_3 in Äther (CURTIUS, *J. pr.* [2] 95, 249). — F: ca. 210° (Zers.).

Citronensäuretrihydrazid $C_6H_{14}O_4N_6 = HO\cdot C(CH_2\cdot CO\cdot NH\cdot NH_2)_2\cdot CO\cdot NH\cdot NH_2$. *B.* Aus Citronensäuretriäthylester und Hydrazinhydrat in Alkohol (CURTIUS, *J. pr.* [2] **95**, 246). — Täfelchen (aus Alkohol). F: 107°. Leicht löslich in kaltem Wasser, löslich in Alkohol, unlöslich in Äther, Chloroform, Benzol und Ligroin. — Reduziert ammoniakalische Silberlösung in der Kälte, FEHLINGsche Lösung in der Wärme. — $C_6H_{14}O_4N_6 + 3HCl$. Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 162°. Leicht löslich in Wasser, schwerer in Alkohol.

Citronensäuretriazid $C_6H_5O_4N_9 = HO\cdot C(CH_2\cdot CO\cdot N_3)_2\cdot CO\cdot N_3$. *B.* Aus dem Hydrochlorid des Citronensäuretrihydrazids und Natriumnitrit (CURTIUS, *J. pr.* [2] **95**, 248). — Nadeln (aus Äther). Schmilzt auf warmem Wasser unter Explosion. Ziemlich schwer löslich in Äther, schwer in kaltem Alkohol. Explodiert durch Stoß oder Reiben. Zersetzt sich beim Aufbewahren im Exsiccator. Liefert bei vorsichtigem Erwärmen mit verd. Salzsäure Diaminoaceton.

2. ***3-Oxy-propan-tricarbonsäure-(1.2.2)*** $C_6H_8O_7 = HO\cdot CH_2\cdot C(CO_2H)_2\cdot CH_2\cdot CO_2H$.

3-Methoxy-propan-tricarbonsäure-(1.2.2) $C_7H_{10}O_7 = CH_3\cdot O\cdot CH_2\cdot C(CO_2H)_2\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Aus dem Triäthylester beim Erhitzen mit alkoh. Kalilauge (SIMONSEN, *Soc.* **107**, 787). — Mikroskopische Nadeln (aus Äther + Benzol). Sehr leicht löslich in Wasser, Äther und Aceton, schwer in Benzol und Chloroform. Gibt bei 145—146° 3-Methoxy-propan-dicarbonsäure-(1.2). — $Ag_3C_7H_7O_7$. Weißer Niederschlag. Schwer löslich in heißem Wasser.

3-Methoxy-propan-tricarbonsäure-(1.2.2)-triäthylester $C_{13}H_{22}O_7 = CH_3\cdot O\cdot CH_2\cdot C(CO_2\cdot C_2H_5)_2\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus der Natriumverbindung des Äthan-tricarbonsäure-(1.1.2)-triäthylesters und Chlordimethyläther in Benzol (SIMONSEN, *Soc.* **107**, 786). — Öl. Kp_7: 161°. — Gibt bei 5-stdg. Kochen mit konz. Salzsäure Itaconsäure.

3. **4-Oxy-pentan-tricarbonsäure-(1.3.4)** $C_8H_{12}O_7 = CH_3\cdot C(OH)(CO_2H)\cdot CH(CO_2H)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Durch Behandeln von α-Acetyl-glutarsäurediäthylester mit KCN und Salzsäure (D: 1,19) in Äther, Verseifung des Cyanhydrins mit siedender 25%iger Salzsäure und Entfernung gleichzeitig gebildeter γ-Acetyl-buttersäure durch Extraktion der wäßr. Lösung mit Chloroform erhält man ein sirupöses Gemisch der stereoisomeren Oxysäuren und ihrer Lactone, aus dem sich die eine Säure durch Impfen zur Abscheidung bringen läßt (KÜSTER, WELLER, *H.* **99**, 236; *B.* **47**, 533). — Krystalle mit $1H_2O$ (aus Wasser). F: 108—110°. — Verliert bei längerem Erhitzen auf 90° ca. 3 Mol Wasser unter Übergang in eine bei 163—164° schmelzende Verbindung, die beim Lösen in Wasser wieder die krystallwasserhaltige Oxysäure liefert. Das rohe sirupöse Gemisch der Oxysäuren liefert beim Erhitzen auf 175—180° einbasische Hämatinsäure $C_8H_8O_5$ (Syst. No. 2620). Die sodaalkalische Lösung ist gegen $KMnO_4$-Lösung ziemlich beständig. — Bariumsalz. Nadeln (aus Wasser). Löslich in kaltem Wasser zu ca. 2%, ziemlich löslich in heißem Wasser.

4. **3-Oxy-4-methyl-pentan-tricarbonsäure-(1.3.4)** $C_9H_{14}O_7 = HO_2C\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot C(OH)(CO_2H)\cdot C(CH_3)_2\cdot CO_2H$.

Triäthylester $C_{15}H_{26}O_7 = C_2H_5\cdot O_2C\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot C(OH)(CO_2\cdot C_2H_5)\cdot C(CH_3)_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Man erhitzt α-Oxo-glutarsäurediäthylester und α-Brom-isobuttersäureäthylester in Benzol in Gegenwart von Zink (HAWORTH, KING, *Soc.* **101**, 1979). — Öl. Kp_{50}: 215°. — Liefert beim Kochen mit verd. Salzsäure die Lactonsäure $C_9H_{12}O_6$ (Syst. No. 2621).

d) Oxy-carbonsäuren $C_nH_{2n-6}O_7$.

1. **2-Oxy-äthen-tricarbonsäure-(1.1.2)** $C_5H_4O_7 = HO_2C\cdot C(OH):C(CO_2H)_2$ ist desmotrop mit Oxalmalonsäure, Syst. No. 302.

„Dioxalmalonsäuretetramethylester" $C_{11}H_{12}O_{10} = CH_3\cdot O_2C\cdot C(O\cdot CO\cdot CO_2\cdot CH_3):C(CO_2\cdot CH_3)_2$. Zur Konstitution vgl. v. AUWERS, AUFFENBERG, *B.* **51**, 1087. — *B.* Aus Natriummalonsäuredimethylester und Oxalsäuremethylesterchlorid in Äther unter Kühlung (SCHOLL, EGERER, *A.* **397**, 327). — Nadeln oder Prismen (aus Benzol oder Chloroform). F: 97,5—98°. Kaum löslich in Ligroin, schwer in Äther, leicht in Benzol, noch leichter in Chloroform. — Spaltet beim Erhitzen über 140° CO ab und gibt bei allmählichem Erhitzen auf 200° fast quantitativ Oxalmethantricarbonsäuretetramethylester. Zersetzt sich langsam an feuchter Luft oder mit kaltem Wasser, rasch mit heißem Wasser unter Bildung von Oxalsäure. Unverändert löslich in Salpetersäure (D: 1,52). Wird von konz. Schwefelsäure ziemlich rasch zersetzt.

Löst sich in verd. Natronlauge unter Bildung von Natrium-oxalmalonsäuretrimethylester; beim Erwärmen der Lösung entsteht Malonsäuredimethylester. Durch Methanol, Ammoniak, Anilin, Phenylhydrazin wird Oxalsäure unter Bildung der entsprechenden Oxalsäure-Derivate abgespalten; bei der Einw. von Methanol wurde als Zwischenprodukt Oxalmalonsäuretrimethylester isoliert. Die alkoh. Lösung wird mit $FeCl_3$ erst gelb, nach einigen Stunden wieder farblos.

„Dioxalmalonsäuretetraäthylester“ $C_{15}H_{20}O_{10} = C_2H_5\cdot O_2C\cdot C(O\cdot CO\cdot CO_2\cdot C_2H_5)$: $C(CO_2\cdot C_2H_5)_2$. Zur Konstitution vgl. v. AUWERS, AUFFENBERG, *B.* **51**, 1087. — *B.* Aus Natrium-oxalmalonsäuretriäthylester und Oxalsäureäthylesterchlorid in Äther (SCHOLL, EGERER, *A.* **397**, 354; v. AU., AU., *B.* **51**, 1105). — Läßt sich auch im Kathodenvakuum nicht unzersetzt destillieren (SCH., E.). $D_4^{14,9}$: 1,1926; $n_\alpha^{14,9}$: 1,45378; $n_D^{14,9}$: 1,457; $n_\beta^{14,9}$: 1,46452; $n_\gamma^{14,9}$: 1,47138 (v. AU., AU.). — Gleicht im chemischen Verhalten dem Methylester.

2. 1-Oxy-propen-(1)-tricarbonsäure-(1.2.3), α-Oxy-α-propylen-α.β.γ-tricarbonsäure $C_6H_6O_7 = HO_2C\cdot C(OH):C(CO_2H)\cdot CH_2\cdot CO_2H$ ist desmotrop mit Oxalbernsteinsäure, Syst. No. 302.

α-Propyloxy-α-propylen-α.β.γ-tricarbonsäure-triäthylester $C_{15}H_{24}O_7 = C_2H_5\cdot O_2C\cdot C(O\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_3):C(CO_2\cdot C_2H_5)\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ *(S. 572)*. Kp_{13}: 190—191° (BLAISE, GAULT, *Bl.* [4] **9**, 454).

6. Oxy-carbonsäuren mit 8 Sauerstoffatomen.

a) Oxy-carbonsäuren $C_nH_{2n}O_8$.

1. Oxycarbonsäuren $C_7H_{14}O_8$.

1. ***1.2.3.4.5.6-Hexaoxy-hexan-carbonsäuren-(1), Hexaoxy-önanthsäuren*** $C_7H_{14}O_8 = HO\cdot CH_2\cdot[CH(OH)]_5\cdot CO_2H$.

a) ***d-Gluco-α-heptonsäure*** $C_7H_{14}O_8 = HO\cdot CH_2\cdot\underset{OH}{\overset{H}{C}}-\underset{OH}{\overset{H}{C}}-\underset{H}{\overset{OH}{C}}-\underset{OH}{\overset{H}{C}}-\underset{OH}{\overset{H}{C}}\cdot CO_2H$ *(S. 572)*.

B. Das Kalium- bezw. Bariumsalz entsteht aus Glucose und KCN bezw. $Ba(CN)_2$ in wenig Wasser (RUPP, HÖLZLE, *Ar.* **251**, 555; **253**, 405). Man läßt auf in Wasser gelöste Glucose KCN und Salzsäure einwirken und verseift das entstandene Nitril durch Erwärmen mit Baryt (LIEBRECHT, ROSENFELD, D.R.P. 245267, 253754; *C.* **1912** I, 1346; **1913** I, 82; *Frdl.* **10**, 1308; **11**, 1168). — Zur Darstellung nach E. FISCHER (*A.* **270**, 72) vgl. PHILIPPE, *A. ch.* [8] **26**, 311. — Natriumsalz. Feine Nadeln. Leicht löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol (PH., *A. ch.* [8] **26**, 314). — $Ba(C_7H_{13}O_8)_2 + Ba(OH)_2$ (bei 100°). Krystallwarzen; schwer löslich in Wasser (R., H., *Ar.* **253**, 405).

d-Gluco-α-heptonsäureamid $C_7H_{15}O_7N = HO\cdot CH_2\cdot[CH(OH)]_5\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Aus d-Gluco-α-heptonsäurelacton und NH_3 in Alkohol (HUDSON, KOMATSU, *Am. Soc.* **41**, 1146). — Krystalle (aus Alkohol). F: 134,5°. $[\alpha]_D^{20}$: +10,6° (in Wasser; c = 1,5).

b) ***d-Gluco-β-heptonsäure*** $C_7H_{14}O_8 = HO\cdot CH_2\cdot\underset{OH}{\overset{H}{C}}-\underset{OH}{\overset{H}{C}}-\underset{H}{\overset{OH}{C}}-\underset{OH}{\overset{H}{C}}-\underset{H}{\overset{OH}{C}}\cdot CO_2H$ *(S. 573)*.

Zur Darstellung nach E. FISCHER (*A.* **270**, 83) vgl. PHILIPPE, *A. ch.* [8] **26**, 328.

d-Gluco-β-heptonsäureamid $C_7H_{15}O_7N = HO\cdot CH_2\cdot[CH(OH)]_5\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Aus d-Gluco-β-heptonsäurelacton und NH_3 in Alkohol (HUDSON, KOMATSU, *Am. Soc.* **41**, 1146). — Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 158°. $[\alpha]_D^{20}$: —30,2° (in Wasser; c = 5).

c) ***d-Manno-α-heptonsäure*** $C_7H_{14}O_8 = HO\cdot CH_2\cdot\underset{OH}{\overset{H}{C}}-\underset{OH}{\overset{H}{C}}-\underset{H}{\overset{OH}{C}}-\underset{H}{\overset{OH}{C}}-\underset{OH}{\overset{H}{C}}\cdot CO_2H$ *(S. 573)*.

(Konfiguration entsprechend d-Manno-α-heptose, Ergw. Bd. I, S. 468). *B.* Das Barium- bezw. Kaliumsalz entsteht aus d-Mannose und $Ba(CN)_2$ bezw. KCN in wenig Wasser (RUPP,

Hölzle, *Ar.* **253**, 409). Aus d-Manno-β-heptonsäure durch Erhitzen mit Wasser und Pyridin auf 140° (Peirce, *J. biol. Chem.* **23**, 332). — *Darst.* 100 g krystallisierte d-Mannose werden in 500 cm³ Wasser gelöst, mit 135 cm³ 12%iger Blausäure und 0,5—1 cm³ konz. Ammoniak versetzt und 2 Stunden bei 35—40° gehalten. Nach 24—48 Stunden kocht man die Lösung mit 2—4 l Wasser und 160 g Bariumhydroxyd, bis kein NH_3 mehr entwickelt wird; man zerlegt das beim Abkühlen sich ausscheidende Bariumsalz mit H_2SO_4 und führt die Säure zur Abtrennung von gleichzeitig in geringer Menge entstehender d-Manno-β-heptonsäure in das Phenylhydrazid über; das Phenylhydrazid der α-Säure ist in Alkohol leichter löslich als das der β-Säure (P.). — Das Lacton geht beim Erhitzen mit Wasser und Pyridin auf ca. 140° teilweise in d-Manno-β-heptonsäure über (P.). — Brucinsalz $C_{23}H_{26}O_4N_2+C_7H_{14}O_8+$ 1 oder $^1/_2$ H_2O. Würfelähnliche Krystalle (aus 90%igem Alkohol). F: 161° (Hartmann, *A.* **272**, 194). Leicht löslich in Wasser, schwer in absol. Alkohol.

d-Manno-α-heptonsäureamid $C_7H_{15}O_7N = HO\cdot CH_2\cdot[CH(OH)]_5\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Aus d-Manno-α-heptonsäurelacton und NH_3 in 50%igem Alkohol (Hudson, Monroe, *Am. Soc.* **41**, 1140). Aus d-Mannose und HCN in Wasser (H., M.; vgl. E. Fischer, Hirschberger, *B.* **22**, 370). — Krystalle (aus heißem Wasser). F: 193—194°; $[\alpha]_D^{20}$: +28,0° (in Wasser; c = 1) (H., M.).

d) ***d-Manno-β-heptonsäure*** $C_7H_{14}O_8$ = $HO\cdot CH_2\cdot C(H)(OH)—C(H)(OH)—C(OH)(H)—C(OH)(H)—C(OH)(H)\cdot CO_2H$.

(Formelschema: obere Reihe H H OH OH OH; untere Reihe OH OH H H H)

(Konfiguration entsprechend d-Manno-β-heptose, Ergw.-Bd. I, S. 468.) *B.* Neben viel d-Manno-α-heptonsäure aus krystallisierter d-Mannose durch Einw. von HCN und etwas NH_3 bei 40° und Verseifung des Reaktionsproduktes mit Barytwasser (Peirce, *J. biol. Chem.* **23**, 330). Aus d-Manno-α-heptonsäurelacton durch Erhitzen mit Wasser und Pyridin auf 140° (P., *J. biol. Chem.* **23**, 332). — Leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol, unlöslich in Äther. — Wird durch Erhitzen mit Wasser und Pyridin auf 140° teilweise in d-Manno-α-heptonsäure verwandelt. Das beim Erhitzen im Vakuum auf 100° entstehende Lacton wird durch Natriumamalgam zu d-Manno-β-heptose reduziert.

e) ***d-Gala-α-heptonsäure*** $C_7H_{14}O_8 = HO\cdot CH_2\cdot C—C—C—C—C\cdot CO_2H$ *(S. 574)*.

(Formelschema: obere Reihe H OH OH H H; untere Reihe OH H H OH OH)

(Konfiguration entsprechend d-Gala-α-heptose, Ergw. Bd. I, S. 469). *B.* Das Kalium- bezw. Bariumsalz entsteht aus Galaktose und KCN bezw. $Ba(CN)_2$ in wenig Wasser (Rupp, Hölzle, *Ar.* **253**, 412).

d-Gala-α-heptonsäureamid $C_7H_{15}O_7N = HO\cdot CH_2\cdot[CH(OH)]_5\cdot CO\cdot NH_2$ *(S. 575)*. F: 206°; $[\alpha]_D^{20}$: +14,3° (c = 0,4 in wäßr. Lösung) (Hudson, Komatsu, *Am. Soc.* **41**, 1146).

2. ***1.2.3.4.5.6-Hexaoxy-hexan-carbonsäure-(2), d-Fructoheptonsäure*** $C_7H_{14}O_8$ = $HO\cdot CH_2\cdot C—C—C\cdot C(OH)(CO_2H)\cdot CH_2\cdot OH$ *(S. 575)*. *B.* Das Kaliumsalz entsteht aus Fructose und KCN in wenig Wasser (Rupp, Hölzle, *Ar.* **253**, 410).

(Formelschema: obere Reihe H H OH; untere Reihe OH OH H)

2. Oxycarbonsäuren $C_{18}H_{36}O_8$.

1. ***8.9.11.12.14.15-Hexaoxy-heptadecan-carbonsäuren-(1), θ.ι.λ.μ.ξ.ο-Hexaoxy-stearinsäuren, Linusinsäure und Isolinusinsäure*** $C_{18}H_{36}O_8$ = $CH_3\cdot CH_2\cdot CH(OH)\cdot CH(OH)\cdot CH_2\cdot CH(OH)\cdot CH(OH)\cdot CH_2\cdot CH(OH)\cdot CH(OH)\cdot[CH_2]_7\cdot CO_2H$ *(S. 576)*. Linusinsäure und Isolinusinsäure geben bei der Oxydation mit $KMnO_4$ Azelainsäure und Propionsäure (Goldsobel, Ж. **42**, 56; *C.* **1910 I**, 1231). Linusinsäure gibt mit NaOH, $KClO_3$ und Wasser bei 180—200° Essigsäure, Propionsäure und Azelainsäure (Eckert, *M.* **38**, 9).

2. ***Hexaoxystearinsäure mit unbekannter Stellung der Hydroxylgruppen*** $C_{18}H_{36}O_8$. *B.* Durch Oxydation der γ-Linolensäure (Ergw. Bd. II, S. 216) mit $KMnO_4$ in neutraler Lösung bei 10° (Heiduschka, Lüft, *Ar.* **257**, 59). — Mikroskopische Nadeln (aus Wasser). F: 245° (Zers.). Fast unlöslich in Alkohol und Chloroform, leicht löslich in heißem Wasser.

b) Oxy-carbonsäuren $C_nH_{2n-2}O_8$.

1. 1.2.3.4-Tetraoxy-butan-dicarbonsäuren-(1.4), Tetraoxyadipinsäuren $C_6H_{10}O_8 = HO_2C \cdot [CH(OH)]_4 \cdot CO_2H$.

a) ***d-Taloschleimsäure*** $C_6H_{10}O_8 = HO_2C \cdot C(H)(OH) — C(H)(OH) — C(H)(OH) — C(OH)(H) \cdot CO_2H$ *(S. 577)*. *B.* Man dampft d-Altronsäurelacton mit Salpetersäure (D: 1,15) möglichst rasch auf dem Wasserbad ein (LEVENE, JACOBS, *B.* **43**, 3145). — $[\alpha]_D^{25}$: +28,55° (in Wasser; p = 4); die Drehung der wäßr. Lösung nimmt mit der Zeit ab, wahrscheinlich infolge von Lactonbildung.

b) ***d-Zuckersäure*** $C_6H_{10}O_8 = HO_2C \cdot C(H)(OH) — C(H)(OH) — C(OH)(H) — C(H)(OH) \cdot CO_2H$ *(S. 577)*. *V.* Als Magnesiumsalz im Milchsaft von Ficus elastica (GORTER, *R.* **31**, 284). — *B.* Bei der Oxydation der Lupeose (Syst. No. 4773) mit verd. Salpetersäure (SCHULZE, PFENNINGER, *H.* **69**, 371). Die von P. MAYER (*B.* **34**, 492) beobachtete Bildung aus subcutan injizierter d-Gluconsäure im Organismus des Kaninchens konnte SCHOTT (*Ar. Pth.* **65**, 35) nicht bestätigen. — d-Zuckersäure wird im Sonnenlicht durch Sauerstoff in Gegenwart von Wasser zu CO_2 und Ameisensäure oxydiert (CIAMICIAN, SILBER, *B.* **47**, 642; *R. A. L.* [5] **23** I, 116). Bei der Oxydation mit Silberoxyd entstehen CO_2, Ameisensäure und Oxalsäure (BEHREND, DREYER, *A.* **416**, 218). — Zuckersaures Kalium entwickelt mit Hefe oder Hefanol in wäßr. Lösung CO_2 (NEUBERG, TIR, *Bio. Z.* **32**, 326; PALLADIN, LOWTSCHINOWSKAJA, *Bio. Z.* **65**, 136). Über Bildung von Acetessigsäure aus d-Zuckersäure bei der Durchblutung der überlebenden Leber vgl. WIRTH, *Bio. Z.* **33**, 50. — $CuC_6H_8O_8 + 2H_2O$ (bei 100°) (PICKERING, *Soc.* **99**, 175). Über ein bei der Einw. von KOH auf die wäßr. Lösung entstehendes basisches Kaliumkupfersalz vgl. P., *Soc.* **99**, 175; **101**, 1629. — $MgC_6H_8O_8 + 3H_2O$. *V.* s. oben. — Cinchoninsalz $2C_{19}H_{22}ON_2 + C_6H_{10}O_8$. Nädelchen (aus Wasser). Bräunt und zersetzt sich von 190° an. Löslich in Wasser und heißem Alkohol, unlöslich in Benzol, Chloroform, Essigester und Äther. $[\alpha]_D$: +152° (NEUBERG, *B.* **34**, 3966 Anm.). — Chininsalz $2C_{20}H_{24}O_2N_2 + C_6H_{10}O_8$. Nadeln. F: 174° (N.).

d-Zuckersäurediamid $C_6H_{12}O_6N_2 = H_2N \cdot CO \cdot [CH(OH)]_4 \cdot CO \cdot NH_2$ *(S. 579)*. F: 172° bis 173°; $[\alpha]_D^{20}$: +13,3° (in Wasser; c = 1,7) (HUDSON, KOMATSU, *Am. Soc.* **41**, 1147).

c) ***d-Mannozuckersäure*** $C_6H_{10}O_8 = HO_2C \cdot C(H)(OH) — C(H)(OH) — C(OH)(H) — C(OH)(H) \cdot CO_2H$.

d-Mannozuckersäurediamid $C_6H_{12}O_6N_2 = H_2N \cdot CO \cdot [CH(OH)]_4 \cdot CO \cdot NH_2$ *(S. 580)*. F: 188—189,5° (Zers.); $[\alpha]_D^{20}$: —24,4° (c = 0,35 in wäßr. Lösung) (HUDSON, KOMATSU, *Am. Soc.* **41**, 1147).

d) ***dl-Idozuckersäure (?)*** $C_6H_{10}O_8 =$
$HO_2C \cdot C(OH)(H) — C(H)(OH) — C(OH)(H) — C(H)(OH) \cdot CO_2H + HO_2C \cdot C(H)(OH) — C(OH)(H) — C(H)(OH) — C(OH)(H) \cdot CO_2H$ (vgl. *S. 581*). *B.* Entsteht anscheinend neben Schleimsäure und anderen Verbindungen bei der Oxydation von Muconsäure mit $NaClO_3$ in essigsaurer Lösung bei Gegenwart von OsO_4 (BEHREND, *B.* **49**, 1001; B., HEYER, *A.* **418**, 306, 314). — Gibt ein bei 217—218° (Zers.) schmelzendes Bis-phenylhydrazid. — $CuC_6H_8O_8 + 2H_2O$. Bläuliche mikroskopische Würfel oder Säulen (B., H.). Färbt sich bei 120° unter Wasserverlust tiefblau.

e) ***Schleimsäure*** $C_6H_{10}O_8 = HO_2C \cdot C(H)(OH) — C(OH)(H) — C(OH)(H) — C(H)(OH) \cdot CO_2H$ *(S. 581)*. *B.* Neben anderen Produkten bei der Oxydation von Muconsäure mit $KMnO_4$ in neutraler Lösung oder mit $NaClO_3$ in essigsaurer Lösung in Gegenwart von OsO_4 (BEHREND, *B.* **49**, 1001; B., HEYER, *A.* **418**, 298, 306). — Schmilzt bei langsamem Erhitzen bei 214° (Zers.), bei raschem Erhitzen bei 223—224° (Zers.) (B., H., *A.* **418**, 312). — Gleichgewicht mit der Lactonsäure in der wäßr. Lösung bei 25°: TAYLOR, ACREE, *J. phys. Chem.* **20**, 119. Färbt sich mit Manganioxydhydrat braun (BÖESEKEN, VERKADE, *C.* **1917** I, 849). Oxydation durch Silberoxyd unter verschiedenen

Bedingungen: BEHREND, DREYER, *A.* **416**, 216. — Verhalten im Organismus: BAER, BLUM, *Ar. Pth.* **65**, 14; ROSE, *J. biol. Chem.* **10**, 123. Über Bildung von Acetessigsäure aus Schleimsäure bei der Durchblutung der isolierten überlebenden Leber vgl. WIRTH, *Bio. Z.* **33**, 52. — $CuC_6H_8O_8 + aq$. Hält bei 100° $4H_2O$ zurück, wird bei 120° wasserfrei (PICKERING, *Soc.* **99**, 176). Sehr wenig löslich in Wasser. Über ein bei Einw. von KOH auf die wäßr. Lösung entstehendes basisches Kaliumkupfersalz vgl. P., *Soc.* **99**, 176; **101**, 1629. — Cinchoninsalz $2C_{19}H_{22}ON_2 + C_6H_{10}O_8$. Nadeln (RUHEMANN, DUFTON, *Soc.* **59**, 754). Ziemlich löslich in Wasser, leicht in Alkohol. — Chininsalz $2C_{20}H_{24}O_2N_2 + C_6H_{10}O_8$. Nadeln (aus Wasser) (R., D.). — Strychninsalz $2C_{21}H_{22}O_2N_2 + C_6H_{10}O_8$. Nadeln (aus Wasser) (R., D.).

Schleimsäuredimethylester $C_8H_{14}O_8 = CH_3 \cdot O_2C \cdot [CH(OH)]_4 \cdot CO_2 \cdot CH_3$ *(S. 584)*. *B.* Aus Schleimsäurediazid beim Erhitzen mit Methanol, neben anderen Verbindungen (CURTIUS, *J. pr.* [2] **95**, 244). — Nadeln (aus Wasser). F: 165—167° (Zers.).

Schleimsäurediäthylester $C_{10}H_{18}O_8 = C_2H_5 \cdot O_2C \cdot [CH(OH)]_4 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ *(S. 585)*. Dünne Blättchen (aus Alkohol). Prismen (aus Wasser) oder Rhomboeder (aus Alkohol oder Wasser). F: 163—164° (BEHREND, HEYER, *A.* **418**, 312).

Tetraacetylschleimsäurediäthylester $C_{18}H_{26}O_{12} = C_2H_5 \cdot O_2C \cdot [CH(O \cdot CO \cdot CH_3)]_4 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ *(S. 585)*. *B.* Aus Tetraacetylschleimsäuredichlorid und absol. Alkohol (J. MÜLLER, *B.* **47**, 2656).

Tetraacetylschleimsäuredichlorid $C_{14}H_{16}O_{10}Cl_2 = ClOC \cdot [CH(O \cdot CO \cdot CH_3)]_4 \cdot COCl$. *B.* Aus Tetraacetylschleimsäure durch Einw. von PCl_5 in Acetylchlorid bei gewöhnlicher Temperatur (DIELS, LÖFLUND, *B.* **47**, 2352) oder durch Einw. von Thionylchlorid auf dem Wasserbade (MÜLLER, *B.* **47**, 2655). — Krystalle. F: 179—180° (D., L.), beim langsamen Erhitzen 177° (Zers.), beim schnellen Erhitzen 189° (Zers.) (M.). Leicht löslich in warmem Aceton, Essigester, Chloroform, schwer in Äther, Benzol (D., L.) und in kaltem Wasser (M.).

Tetraacetylschleimsäurediamid $C_{14}H_{20}O_{10}N_2 = H_2N \cdot OC \cdot [CH(O \cdot CO \cdot CH_3)]_4 \cdot CO \cdot NH_2$. *B.* Aus Tetraacetylschleimsäuredichlorid und NH_3 in Äther oder Benzol (MÜLLER, *B.* **47**, 2656). — Krystalle (aus Eisessig). F: 290—292° (Zers.). Sehr wenig löslich in den meisten organischen Lösungsmitteln, etwas leichter in heißem Eisessig.

Schleimsäuredihydrazid $C_6H_{14}O_6N_4 = H_2N \cdot NH \cdot CO \cdot [CH(OH)]_4 \cdot CO \cdot NH \cdot NH_2$. *B.* Aus Schleimsäurediäthylester und Hydrazinhydrat in Alkohol (CURTIUS, *J. pr.* [2] **95**, 228). — Blättchen (aus Wasser). F: 215° (Zers.). Schwer löslich in kaltem, leichter in heißem Wasser, sehr wenig in Alkohol, unlöslich in Äther, Chloroform, Benzol, Ligroin. — $C_6H_{14}O_6N_4 + 2HCl$. Krystallinisch. F: 204° (Zers.). Ziemlich leicht löslich in kaltem Wasser, sehr wenig in Alkohol.

N.N′-Diisopropyliden-schleimsäuredihydrazid $C_{12}H_{22}O_6N_4 = (CH_3)_2C{:}N \cdot NH \cdot CO \cdot [CH(OH)]_4 \cdot CO \cdot NH \cdot N{:}C(CH_3)_2$. Krystallinisch. Zersetzt sich oberhalb 200° (CURTIUS, *J. pr.* [2] **95**, 230). Sehr wenig löslich in siedendem Alkohol, leicht in heißem Wasser unter hydrolytischer Spaltung.

Tetraacetylschleimsäuredihydrazid $C_{14}H_{22}O_{10}N_4 = H_2N \cdot NH \cdot CO \cdot [CH(O \cdot CO \cdot CH_3)]_4 \cdot CO \cdot NH \cdot NH_2$. *B.* Aus Tetraacetylschleimsäuredichlorid und Hydrazinhydrat in Wasser (DIELS, LÖFLUND, *B.* **47**, 2353). — Feines, sehr schwer lösliches Pulver.

Schleimsäurediazid $C_6H_8O_6N_6 = N_3 \cdot CO \cdot [CH(OH)]_4 \cdot CO \cdot N_3$ *(S. 585)*. *B.* Aus Schleimsäuredihydrazid und salpetriger Säure (CURTIUS, *J. pr.* [2] **95**, 230). — Mikrokrystallinisches Pulver. Verpufft beim Erhitzen auf dem Platinblech mit schwachem Knall, ohne vorher zu schmelzen. Schwer löslich in kaltem Wasser, unlöslich in Äther, Benzol, Chloroform und kaltem Alkohol. — Liefert beim Erhitzen mit Alkohol Carbamidsäureazid, eine Verbindung $C_6H_8O_5N_2$ (s. u.), Weinsäuredialdehyd und Schleimsäurediäthylester; ähnlich verläuft die Einw. von Methanol und von Wasser (C., *J. pr.* [2] **95**, 232, 243, 244; vgl. C., MÜLLER, *B.* **34**, 2796).

Verbindung $C_6H_8O_5N_2$, vielleicht

$$\begin{array}{l} O\text{———}CH\text{——}CH\text{———}O \\ \vert \qquad\quad\ \vert \qquad\quad \vert \qquad\quad \vert \\ CO \cdot NH \cdot CH \cdot O \cdot CH \cdot NH \cdot CO \end{array}$$

B. Aus Schleimsäurediazid beim Erhitzen mit absol. Alkohol, Methanol oder Wasser (CURTIUS, *J. pr.* [2] **95**, 234, 244). — Blättchen (aus Wasser). Färbt sich bei 170—180° braun, gegen 250° schwarz; verkohlt bei höherem Erhitzen, ohne zu schmelzen. Unlöslich in Alkohol, Äther, Chloroform, Benzol, sehr wenig löslich in Eisessig, leichter in heißem Wasser mit neutraler Reaktion. Löslich in kalter verd. Natronlauge; wird daraus beim Ansäuern unverändert gefällt; $AgNO_3$ fällt das Silbersalz der Verbindung $C_6H_{10}O_7N_2$ (s. u.). Beim Erwärmen mit NaOH wird NH_3 entwickelt.

Verbindung $C_6H_{10}O_7N_2$, vielleicht 3.4-Dioxy-2.5-diamino-tetrahydrofuran-N.N′-dicarbonsäure

$$\begin{array}{l} \qquad\quad HO \cdot CH\text{——}CH \cdot OH \\ \qquad\qquad\quad \vert \qquad\qquad \vert \\ HO_2C \cdot NH \cdot CH \cdot O \cdot CH \cdot NH \cdot CO_2H \end{array}$$

B. Das Silbersalz entsteht durch Einw. von $AgNO_3$ auf eine Lösung der Verbindung $C_6H_8O_5N_2$ in Natronlauge (C., *J. pr.* [2] **95**, 235). — $Ag_2C_6H_8O_7N_2$. Gelatinöser Niederschlag. Verpufft beim Erhitzen. Beim Erwärmen mit Wasser wird Silber abgeschieden.

Tetraacetylschleimsäurediazid $C_{14}H_{16}O_{10}N_6 = N_3 \cdot CO \cdot [CH(O \cdot CO \cdot CH_3)]_4 \cdot CO \cdot N_3$. *B.* Aus Tetraacetylschleimsäuredihydrazid in alkoh. Suspension durch Einw. von Stickoxyden (DIELS, LÖFLUND, *B.* **47**, 2353). Aus Tetraacetylschleimsäuredichlorid und Natriumazid in wäßr. Aceton (D., L.). — Prismen (aus Alkohol), die nach dem Trocknen eine weiche lockere Masse bilden. Zersetzt sich bei etwa 108°; die Schmelze erstarrt dann wieder und schmilzt zum zweiten Male bei 139°. Leicht löslich in Chloroform, heißem Alkohol und heißem Aceton. — Zerfällt beim Erhitzen mit Malonester auf 110° in 4 Atome Stickstoff und eine Verbindung $C_{14}H_{16}O_{10}N_2$ [Prismen (aus Essigester); schmilzt unter Gelbfärbung bei 139°].

2. 1.2.3.5-Tetraoxy-pentan-dicarbonsäure-(1.5), *α.β.γ.α'*-Tetraoxy-pimelinsäure $C_7H_{12}O_8 = HO_2C \cdot CH(OH) \cdot CH(OH) \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot CH(OH) \cdot CO_2H$. *B.* Aus Mekonsäure in 25%igem Alkohol durch Einw. von Wasserstoff in Gegenwart von kolloidem Palladium (BORSCHE, *B.* **49**, 2540). — Körnchen (aus Wasser). F: 210—215° (Zers.). — Geht bei 7-stdg. Erhitzen mit rauchender Salzsäure auf 145° in Lävulinsäure über. Gibt beim Kochen mit Essigsäureanhydrid und wenig Schwefelsäure die Verbindung $CH_3 \cdot CO \cdot O \cdot HC \cdot CH_2 \cdot CH \cdot O \cdot CO$ / $OC—O—CH——CH \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$ (Syst. No. 2842). — $Ag_2C_7H_{10}O_8$. Flocken. Sehr wenig löslich in siedendem Wasser. Färbt sich am Licht langsam bräunlich.

c) Oxy-carbonsäuren $C_nH_{2n-4}O_8$.

Oxycarbonsäuren $C_6H_8O_8$.

1. ***1.3-Dioxy-propan-tricarbonsäure-(1.1.3)*** $C_6H_8O_8 = HO_2C \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot C(OH)(CO_2H)_2$ (rechtsdrehende Form) *(S. 587)*. Chininsalz $3C_{20}H_{24}O_2N_2 + C_6H_8O_8 + 3H_2O$. Nadelbüschel (aus Wasser). F: 142° (KILIANI, HEROLD, *B.* **38**, 2674).

2. ***1.2-Dioxy-propan-tricarbonsäure-(1.2.3), Oxycitronensäure*** $C_6H_8O_8 = HO_2C \cdot CH_2 \cdot C(OH)(CO_2H) \cdot CH(OH) \cdot CO_2H$ *(S. 587)*. Die von KILIANI, LOEFFLER (*B.* **37**, 3614) als Oxycitronensäure beschriebene Verbindung ist als l-Weinsäure erkannt worden (KILIANI, *B.* **44**, 112 Anm. 3).

7. Oxy-carbonsäuren mit 9 Sauerstoffatomen.

a) Oxy-carbonsäuren $C_nH_{2n}O_9$.

1. 1.2.3.4.5.6.7-Heptaoxy-heptan-carbonsäuren-(1), Heptaoxy-n-caprylsäuren $C_8H_{16}O_9 = HO \cdot CH_2 \cdot [CH(OH)]_6 \cdot CO_2H$.

a) ***d-Gluco-α.α-octonsäure*** $C_8H_{16}O_9 = HO \cdot CH_2 \cdot C—C—C—C—C—C \cdot CO_2H$ (oben: H, H, OH, H, H, OH; unten: OH, H, H, OH, OH, H)

(Konfiguration entsprechend d-Gluco-*α.α*-octose, Ergw. Bd. I, S. 470) *(S. 588)*. Darstellung des Bariumsalzes: Zu einer abgekühlten Lösung von 250 g d-Gluco-*α*-heptose in 1750 g Wasser fügt man 50 g wasserfreie Blausäure und 15 Tropfen Ammoniak und läßt 8—10 Tage bei 25° stehen, kocht dann 30 Minuten, fügt 230 g Barythydrat zu und kocht weitere 4½ Stunden, fällt den Barytüberschuß mit CO_2, kocht einige Zeit zur Zersetzung des Bariumbicarbonats, filtriert und engt ein; das gleichzeitig entstehende Bariumsalz der d-Gluco-*α.β*-octonsäure bleibt in der Mutterlauge zurück (PHILIPPE, *A. ch.* [8] **26**, 340).

b) ***d-Gluco-α.β-octonsäure*** $C_8H_{16}O_9 = HO \cdot CH_2 \cdot C—C—C—C—C—C \cdot CO_2H$ (oben: H, H, OH, H, H, H; unten: OH, OH, H, OH, OH, OH)

(S. 588). Isolierung des Lactons (Syst. No. 2569) aus dem als Nebenprodukt der Darstellung von d-Gluco-*α.α*-octonsäure (s. o.) erhaltenen Bariumsalz: PHILIPPE, *A. ch.* [8] **26**, 357.

c) ***d-Manno-octonsäure*** $C_8H_{16}O_9 = HO \cdot CH_2 \cdot C—C—C—C—C—C \cdot CO_2H$ (oben: H, H, OH, OH, H, H; unten: OH, OH, H, H, OH, OH)

(S. 588). (Konfiguration entsprechend d-Mannooctose, Ergw. Bd. I, S. 470; vgl. a. PEIRCE, *J. biol. Chem.* **23**, 329). Das Lacton liefert mit Salpetersäure (D: 1,2) bei 50° das Dilacton der „d-Manno-octarsäure" (s. S. 205) (P., *J. biol. Chem.* **23**, 337).

2. **1.2.3.4.5.6.7-Heptaoxy-octan-carbonsäure-(1)**, *α.β.γ.δ.ε.ζ.η*-**Hepta-oxy-pelargonsäure, Rhamnooctonsäure** $C_9H_{18}O_9$ =

$$CH_3\cdot\overset{\large OH}{\underset{\large H}{C}}-\overset{\large OH}{\underset{\large H}{C}}-\overset{\large H}{\underset{\large OH}{C}}-\overset{\large H}{\underset{\large OH}{C}}-\overset{\large OH}{\underset{\large H}{C}}-\overset{\large OH}{\underset{\large H}{C}}\cdot CH(OH)\cdot CO_2H.$$

(Konfiguration entsprechend Rhamno-octose, Ergw. Bd. I, S. 470) *(S. 588)*.

S. 589, Z. 1 v. o. statt „$-\overset{H}{\underset{OH}{C}}\cdot CH(OH)\cdot CH(OH)\cdot CO_2H$" *lies* „$-\overset{OH}{\underset{H}{C}}\cdot CH(OH)\cdot CH(OH)\cdot CO_2H$".

b) Oxy-carbonsäuren $C_nH_{2n-2}O_9$.

1.2.3.4.5-Pentaoxy-pentan-dicarbonsäuren-(1.5), Pentaoxypimelinsäuren $C_7H_{12}O_9 = HO_2C\cdot[CH(OH)]_5\cdot CO_2H$.

a) ***d-Manno-pentaoxypimelinsäure***, „d-Manno-heptarsäure" $C_7H_{12}O_9$ =

$$HO_2C\cdot\overset{\large H}{\underset{\large OH}{C}}-\overset{\large H}{\underset{\large OH}{C}}-\overset{\large OH}{\underset{\large H}{C}}-\overset{\large OH}{\underset{\large H}{C}}-\overset{\large H}{\underset{\large OH}{C}}\cdot CO_2H$$

(Konfiguration entsprechend d-Manno-*α*-heptose, Ergw. Bd. I, S. 468.) *(S. 589)*. Reindarstellung: PEIRCE, *J. biol. Chem.* **23**, 336. — F: 168° (korr.). $[\alpha]_D^{20}$: —16,5° (nach 18 Stdn.) bezw. —17,9° (nach 48 Stdn.) (in Wasser; p = 7).

b) ***d-Gala-α-pentaoxypimelinsäure***, „d-Gala-*α*-heptarsäure" (Carboxy-galaktonsäure) $C_7H_{12}O_9$ =

$$HO_2C\cdot\overset{\large H}{\underset{\large OH}{C}}-\overset{\large OH}{\underset{\large H}{C}}-\overset{\large OH}{\underset{\large H}{C}}-\overset{\large H}{\underset{\large OH}{C}}-\overset{\large H}{\underset{\large OH}{C}}\cdot CO_2H$$

(S. 589). Ist nach PEIRCE (*J. biol. Chem.* **23**, 328, 337) identisch mit l-Manno-pentaoxypimelinsäure. — *B.* Aus d-Galakturonsäure (Syst. No. 321) und Blausäure (SUAREZ, *Ch. Z.* **41**, 87).

c) Oxy-carbonsäure $C_nH_{2n-6}O_9$.

2-Oxy-4-methyl-pentan-tetracarbonsäure-(1.1.2.4) $C_{10}H_{14}O_9 = HO_2C\cdot C(CH_3)_2\cdot CH_2\cdot C(OH)(CO_2H)\cdot CH(CO_2H)_2$.

Tetraäthylester $C_{18}H_{30}O_9 = C_2H_5\cdot O_2C\cdot C(CH_3)_2\cdot CH_2\cdot C(OH)(CO_2\cdot C_2H_5)\cdot CH(CO_2\cdot C_2H_5)_2$. *B.* Aus 2-Oxo-4-methyl-pentan-tricarbonsäure-(1.1.4)-triäthylester, Chlorameisensäureäthylester und Magnesium in Benzol (HAWORTH, KING, *Soc.* **105**, 1349). — $Kp_{0,5}$: 149°. — Hydrolyse durch 15%ige Salzsäure: H., K.

8. Oxy-carbonsäuren mit 10 Sauerstoffatomen.

a) Oxy-carbonsäuren $C_nH_{2n}O_{10}$.

1.2.3.4.5.6.7.8-Oktaoxy-octan-carbonsäuren-(1), Oktaoxypelargonsäuren, d-Gluco-nononsäuren $C_9H_{18}O_{10}$ =

$$HO\cdot CH_2\cdot\overset{\large H}{\underset{\large OH}{C}}-\overset{\large H}{\underset{\large OH}{C}}-\overset{\large OH}{\underset{\large H}{C}}-\overset{\large H}{\underset{\large OH}{C}}-\overset{\large H}{\underset{\large OH}{C}}\cdot CH(OH)\cdot CH(OH)\cdot CO_2H.$$

a) d-Gluco-*a.a.a*-nononsäure *(S. 591)*. Abänderung der Darstellung aus d-Gluco-*a.a*-octose und Blausäure (E. FISCHER, *A.* **270**, 102): PHILIPPE, *A. ch.* [8] **26**, 359. — Gibt ein bei 248° schmelzendes Phenylhydrazid.

b) d-Gluco-*a.a.β*-nononsäure. *B.* Entsteht neben d-Gluco-*a.a.a*-nononsäure, wenn das aus d-Gluco-*a.a*-octose und Blausäure erhaltene Reaktionsprodukt mit $Ba(OH)_2$-Lösung verseift wird; das Bariumsalz ist in den Mutterlaugen des d-gluco-*a.a.a*-nononsauren Bariums enthalten (PHILIPPE, *A. ch.* [8] **26**, 359, 367). — Geht beim Eindampfen der wäßr. Lösung in das sirupöse Lacton über. Gibt ein bei 212—213° schmelzendes Phenylhydrazid. — Das Bariumsalz ist amorph.

b) Oxy-carbonsäure $C_nH_{2n-2}O_{10}$.

1.2.3.4.5.6-Hexaoxy-hexan-dicarbonsäure-(1.6), Hexaoxykorksäure, „d-Manno-octarsäure" $C_8H_{14}O_{10}$ =

$$HO_2C\cdot\begin{array}{c}H\\ C\\ OH\end{array}-\begin{array}{c}H\\ C\\ OH\end{array}-\begin{array}{c}OH\\ C\\ H\end{array}-\begin{array}{c}OH\\ C\\ H\end{array}-\begin{array}{c}H\\ C\\ OH\end{array}-\begin{array}{c}H\\ C\\ OH\end{array}\cdot CO_2H.$$

Zur Konfiguration vgl. PEIRCE, *J. biol. Chem.* **23**, 329. — *B.* Das Dilacton (Syst. No. 2843) entsteht aus d-Manno-octonsäurelacton durch Einw. von Salpetersäure (D: 1,2) bei 50° (P., *J. biol. Chem.* **23**, 337). — Die ca. 3,6%ige wäßr. Lösung des Natriumsalzes ist optisch inaktiv.

c) Oxy-carbonsäure $C_nH_{2n-6}O_{10}$.

1.6-Dioxy-hexan-tetracarbonsäure-(2.2.5.5) $C_{10}H_{14}O_{10} = HO\cdot CH_2\cdot C(CO_2H)_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot C(CO_2H)_2\cdot CH_2\cdot OH$.

1.6-Dimethoxy-hexan-tetracarbonsäure-(2.2.5.5)-tetraäthylester $C_{20}H_{34}O_{10} = CH_3\cdot O\cdot CH_2\cdot C(CO_2\cdot C_2H_5)_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot C(CO_2\cdot C_2H_5)_2\cdot CH_2\cdot O\cdot CH_3$. *B.* Aus der Natriumverbindung des Butan-tetracarbonsäure-(1.1.4.4)-tetraäthylesters und Chlordimethyläther in Benzol (SIMONSEN, *Soc.* **107**, 789). — Prismen (aus verd. Alkohol). F: 92—93°. Kp_{13}: 230° bis 240°. — Bei längerem Kochen mit konz. Salzsäure entsteht Hexadien-(1.5)-dicarbonsäure-(2.5)(?).

9. Oxy-carbonsäuren mit 11 Sauerstoffatomen.

Oxy-carbonsäuren $C_nH_{2n}O_{11}$.

1.2.3.4.5.6.7.8.9-Enneaoxy-nonan-carbonsäuren-(1), Enneaoxycaprinsäuren, d-Gluco-deconsäuren $C_{10}H_{20}O_{11}$ =

$$HO\cdot CH_2\cdot\begin{array}{c}H\\ C\\ OH\end{array}-\begin{array}{c}H\\ C\\ OH\end{array}-\begin{array}{c}OH\\ C\\ H\end{array}-\begin{array}{c}H\\ C\\ OH\end{array}-\begin{array}{c}H\\ C\\ OH\end{array}\cdot CH(OH)\cdot CH(OH)\cdot CH(OH)\cdot CO_2H.$$

a) ***d-Gluco-a.a.a.a-deconsäure*** $C_{10}H_{20}O_{11} = HO\cdot CH_2\cdot[CH(OH)]_8\cdot CO_2H$. *B.* Aus dem Amid (S. 206) durch Kochen mit Barytwasser (PHILIPPE, *C. r.* **151**, 986; *A. ch.* [8] **26**, 369). — Die freie Säure ist nicht isoliert worden. Beim Eindampfen der wäßr. Lösung erhält man ein Gemenge aus dem Hydrat des zugehörigen Lactons (Syst. No. 2569) und dem Anhydrid (S. 206). Über das in der wäßr. Lösung bestehende Gleichgewicht zwischen Wasser, der freien Säure und ihren Anhydrisierungsprodukten bei 100° vgl. PH., *A. ch.* [8] **26**, 381. Das rohe Lacton liefert bei der Reduktion mit Natriumamalgam in schwefelsaurer Lösung d-Gluco-*a.a.a.a*-decose (PH., *A. ch.* [8] **26**, 393; *C. r.* **152**, 1774). Das reine Lacton geht beim Erhitzen mit Pyridin und Wasser teilweise in d-Gluco-*a.a.a.β*-deconsäurelacton über (PH., *C. r.* **151**, 1367; *A. ch.* [8] **26**, 415). Das Phenylhydrazid schmilzt bei 268° (PH.,

A. ch. [8] **26**, 392). — Salze: PH., *A. ch.* [8] **26**, 391. — Natriumsalz. Nadeln. Leicht löslich in heißem, schwer in kaltem Wasser, sehr wenig in Alkohol. — Kupfersalz. Nadeln. — $Ba(C_{10}H_{19}O_{11})_2$. Rhombenförmige Blättchen. Löslich in kaltem Wasser zu 0,3%, in siedendem Wasser zu 1,8%. — Zinksalz. Nadeln. Schwer löslich in kaltem Wasser. — Cadmiumsalz. Nadeln. Schwer löslich in kaltem Wasser. — Bleisalz. Nadeln. Ziemlich löslich in kaltem Wasser. — Strychninsalze: $C_{21}H_{22}O_2N_2 + C_{10}H_{20}O_{11}$[1]). Sechseckige Tafeln (aus 70%igem Alkohol). F: 197—200°. Sehr leicht löslich in Wasser, löslich in ca. 16 Tln. siedendem 70%igem Alkohol. — $C_{21}H_{22}O_2N_2 + C_{10}H_{20}O_{11} + 5H_2O$. Nadeln (aus Wasser). F: 155—160°. Wird bei Berührung mit starkem Alkohol, beim Aufbewahren in trockner Atmosphäre, rascher bei 104°, wasserfrei.

Anhydrid $C_{20}H_{38}O_{21}$ = HO·CH_2·[CH(OH)]$_8$·CO·O·CO·[CH(OH)]$_8$·CH_2·OH. *B.* In wäßr. Lösungen der d-Gluco-*a.a.a.a*-deconsäure, neben dem Hydrat des d-Gluco-*a.a.a.a*-deconsäurelactons (PHILIPPE, *C. r.* **151**, 986; *A. ch.* [8] **26**, 371); Gleichgewicht dieser Reaktion bei 100°: PH., *A. ch.* [8] **26**, 381; *C. r.* **151**, 987. In reinem Zustand erhält man das Anhydrid durch Erhitzen des rohen Lactons (Gemisch von Säure, Hydrat des Lactons und Anhydrid) mit möglichst wenig Wasser auf 100° (PH., *A. ch.* [8] **26**, 378). — Nadeln (aus Wasser). F: 250°; löslich in kaltem Wasser zu ca. 0,2%; löst sich in heißem Wasser langsam unter Übergang in Säure und Lacton (PH., *C. r.* **151**, 987; *A. ch.* [8] **26**, 378, 389).

Amid $C_{10}H_{21}O_{10}N$ = HO·CH_2·[CH(OH)]$_8$·CO·NH_2. *B.* Neben dem Amid der d-Gluco-*a.a.a.β*-deconsäure aus d-Gluco-*a.a.a*-nonose und HCN in schwach ammoniakalischer Lösung (PHILIPPE, *C. r.* **151**, 986; *A. ch.* [8] **26**, 390). — Kleine Krystallkörner. Wird beim Trocknen hornartig. F: gegen 250° (Zers.); unlöslich in kaltem Wasser und Alkohol, löslich in heißem Wasser unter teilweiser Zersetzung.

b) ***d-Gluco-a.a.a.β-deconsäure*** $C_{10}H_{20}O_{11}$ = HO·CH_2·[CH(OH)]$_8$·CO_2H. *B.* Man verseift das neben d-Gluco-*a.a.a.a*-deconsäureamid (s. o.) aus d-Gluco-*a.a.a*-nonose und HCN entstehende Amid durch Kochen mit Barytwasser (PHILIPPE, *C. r.* **151**, 986; *A. ch.* [8] **26**, 403). Das Lacton entsteht aus dem Lacton der d-Gluco-*a.a.a.a*-deconsäure durch Erhitzen mit Pyridin und Wasser auf 140° (PH., *C. r.* **151**, 1367; *A. ch.* [8] **26**, 415). — Verhält sich in bezug auf Lactonbildung und Anhydrisierung ähnlich wie d-Gluco-*a.a.a.a*-deconsäure. Reduktion des Lactons mit Natriumamalgam: PH., *A. ch.* [8] **26**, 408. Liefert ein bei 246° schmelzendes Phenylhydrazid (PH., *A. ch.* [8] **26**, 413). — Natriumsalz. Nadeln. Sehr leicht löslich in kaltem Wasser (PH., *A. ch.* [8] **26**, 412). — $Ba(C_{10}H_{19}O_{11})_2$. Nadeln. Leicht löslich in kaltem Wasser (PH.). — Cadmiumsalz. Krystallkörner (PH.). — Strychninsalz $C_{21}H_{22}O_2N_2 + C_{10}H_{20}O_{11} + 6H_2O$. Nadeln (aus 50%igem Alkohol). F: 170—175° (PH., *A. ch.* [8] **26**, 412). Sehr wenig löslich in kaltem Wasser, fast unlöslich in siedendem Alkohol. Wird langsam bei gewöhnlicher Temperatur, rasch bei 105° wasserfrei; das wasserfreie Salz schmilzt bei 195—200°.

Anhydrid $C_{20}H_{38}O_{21}$ = HO·CH_2·[CH(OH)]$_8$·CO·O·CO·[CH(OH)]$_8$·CH_2·OH. *B.* Neben dem Hydrat des zugehörigen Lactons in wäßr. Lösungen der d-Gluco-*a.a.a.β*-deconsäure (PHILIPPE, *C. r.* **151**, 1366; *A. ch.* [8] **26**, 406). — Feine Nadeln (aus verd. Alkohol oder aus Wasser). F: 216—218°. Löslich in kaltem Wasser zu ca. 1%, leichter in heißem Wasser unter teilweiser Hydrolyse; unlöslich in starkem Alkohol. $[a]_D$: ca. —10° (in 1,2%iger Lösung). — Über das Gleichgewicht mit dem Hydrat des Lactons in wäßr. Lösung bei 100° vgl. PH., *A. ch.* [8] **26**, 409.

---

[1]) Zusammensetzung nach einer Priv.-Mitt. von PHILIPPE.

G. Oxo-carbonsäuren.

1. Oxo-carbonsäuren mit 3 Sauerstoffatomen.

a) Oxo-carbonsäuren $C_nH_{2n-2}O_3$.

1. Oxoessigsäure, Glyoxylsäure $C_2H_2O_3$ = $OHC \cdot CO_2H$ *(S. 594)*. *V.* Nach L. PINCUSSEN (in C. OPPENHEIMERS Handbuch der Biochemie des Menschen und der Tiere, 2. Aufl. Band V [Jena 1925], S. 579) ist das Vorkommen von Glyoxylsäure im Harn nicht bewiesen. Über ein durch Abscheidung des Glyoxylsäurephenylhydrazons nachgewiesenes Vorkommen von Glyoxylsäure im Kälberharn vgl. NEUBERG, *Bio. Z.* **43**, 507. — *B.* Durch Reduktion von Oxalsäure in verd. schwefelsaurer Lösung mit elektrolytisch erzeugtem Kaliumamalgam (Royal Baking Powder Co., D.R.P. 292866; *C.* **1916** II, 245; *Frdl.* **12**, 907). In geringer Menge bei der Reduktion von Oxalsäure durch Ameisensäure in verdünnter wäßriger Lösung in Gegenwart von platiniertem Platinblech oder fein verteiltem Rhodium (BAUR, *B.* **46**, 853). Über Bildung bei der Belichtung von Äthylalkohol oder von Glykokoll in Gegenwart von Ferrinitrat und verd. Salpetersäure vgl. BENRATH, *J. pr.* [2] **86**, 340, 342. Über Bildung aus Acetylen durch Einw. von $NaClO_3$ und OsO_4 in Wasser vgl. HOFMANN, EHRHART, SCHNEIDER, *B.* **46**, 1668. Glyoxylsäure entsteht bei der Einw. von alkoh. Salzsäure auf Thionyldiessigsäure (HILDITCH, *B.* **44**, 3585, 3588). Aus Weinsäure bei der photochemischen Oxydation durch $FeCl_3$ oder Brom (BE., *A.* **382**, 227). Beim Erhitzen von 2.4.6-Tribrom-1.3.5-trijod-benzol mit Anilin an der Luft (ISTRATI, MIHAILESCU, *C.* **1912** II, 1275). Über Bildung von Glyoxylsäure aus Glykolsäure durch Organbrei vgl. SIEBURG, VIETENSE, *H.* **108**, 219. Siehe auch bei Glykolsäure, S. 88. — Isolierung von Glyoxylsäure aus der durch elektrolytische Reduktion von Oxalsäure erhaltenen wäßr. Lösung: DARAPSKY, PRABHAKAR, *B.* **45**, 2623.

Glyoxylsäure wird bei Belichtung in Gegenwart von Uranylsulfat unter Bildung äquimolekularer Mengen CO und CO_2 zersetzt (BAUR, *Z. El. Ch.* **25**, 105). $KMnO_4$ oxydiert Glyoxylsäure in alkal. Lösung zu Oxalsäure und CO_2; Abhängigkeit des Verhältnisses Oxalsäure: CO_2 von der Alkalikonzentration: EVANS, ADKINS, *Am. Soc.* **41**, 1407. Glyoxylsäure wird in alkal. Lösung durch H_2O_2 zu Ameisensäure und CO_2 oxydiert (HEIMROD, LEVENE, *Bio. Z.* **29**, 46). Liefert bei der elektrolytischen Reduktion Traubensäure (Royal Baking Powder Co., D.R.P. 292865; *C.* **1916** II, 245; *Frdl.* **12**, 905). Bei der Einw. von H_2SO_4 auf Glyoxylsäure entsteht Formaldehyd (VOISENET, *C. r.* **166**, 789; *Bl.* [4] **23**, 364); die bei Gegenwart von starken Säuren auftretenden Farbreaktionen der Glyoxylsäure mit Eiweißstoffen (HOPKINS, COLE, *C.* **1901** I, 797; BENEDICT, *C.* **1909** I, 1645; ADAMKIEWICZ, *B.* **8**, 161) sind durch den hierbei auftretenden Formaldehyd verursacht (HOMER, *C.* **1912** I, 1625; *Biochem. J.* **7**, 101, 116; V.). Reaktion mit Hydrazinhydrat in Alkohol: DARAPSKY, PRABHAKAR, *B.* **45**, 2624. Mit $Na_2S_2O_4$ in alkal. Lösung reduziertes α-Amino-anthrachinon liefert mit Glyoxylsäure unter der Einw. von Luft α-Anthrachinonyl-glycin; ebenso reagiert β-Amino-anthrachinon (Höchster Farbw., D.R.P. 232127; *C.* **1911** I, 938; *Frdl.* **10**, 588). Glyoxylsäure kondensiert sich mit 2 Mol 1.2-Diamino-anthrachinon in essigsaurer oder alkoholisch-schwefelsaurer Lösung; analog reagiert 2.3-Diamino-anthrachinon (Chem. Fabr. Griesheim-Elektron, D.R.P. 264043; *C.* **1913** II, 1185; *Frdl.* **11**, 647). — Verhalten im Organismus: HAAS, *Bio. Z.* **46**, 300; SASSA, *Bio. Z.* **59**, 354. Verhalten bei der Leberdurchblutung: HAAS; FREISE, *Bio. Z.* **54**, 488; MOCHIZUKI, *Bio. Z.* **55**, 443. Glyoxylsäure wird durch Trockenhefe oder Hefemacerationssaft unter Bildung von CO_2 und Acetaldehyd vergoren (LEBEDEW, *Biochem. J.* **12**, 81). Das Kaliumsalz entwickelt bei der Einw. von lebender Hefe CO_2 (NEUBERG, TIR, *Bio. Z.* **32**, 324).

Nachweis in sehr verd. Lösungen (0,001n und weniger): Man versetzt 1—2 cm^3 mit etwas Naphthoresorcin und etwa 5 cm^3 rauchender Salzsäure, erhitzt zum Sieden, verdünnt nach dem Erkalten und schüttelt mit Äther aus; bei Anwesenheit von Glyoxylsäure färbt sich der Äther violett bis tiefrot (BAUR, *B.* **46**, 856). Die Farbreaktion

mit Pepton und Schwefelsäure ist nicht eindeutig; außer Glyoxylsäure geben damit auch Allantoin, Purinderivate (namentlich Harnsäure), Kreatin, Kreatinin und Glykokoll violette Färbungen (WIECHOWSKI, *Bio. Z.* **25**, 456). Über die Farbreaktionen mit Eiweißstoffen (bezw. Tryptophan und Indolderivaten) vgl. noch EWINS, *Soc.* **99**, 272; HOMER, *C.* **1912** I, 1625; *Biochem. J.* **7**, 101, 116; VOISENET, *C. r.* **166**, 789; *Bl.* [4] **23**, 364. Glyoxylsäure gibt nicht die für Formaldehyd charakteristische Violettfärbung mit eisenchloridhaltiger Schwefelsäure in Gegenwart von Milch (BAUR, *B.* **46**, 857).

Phenylhydrazon $C_8H_8O_2N_2$. α-Form. Zersetzt sich beim Schmelzpunkt. F: ca. 137° (BUSCH, MEUSSDÖRFFER, *J. pr.* [2] **75**, 134), 138° (BUSCH, ACHTERFELDT, SEUFERT, *J. pr.* [2] **92**, 13), 141° (BENRATH, *A.* **382**, 228), 142—143° (MÜLLER, *B.* **47**, 3021), 144° (DENIS, *Am.* **38**, 586). Zersetzt sich bei 141° (SIMON, CHAVANNE, *C. r.* **143**, 905).

p-Nitro-phenylhydrazon $C_8H_7O_4N_3$. F: ca. 200° (Zers.) (DAKIN, *J. biol. Chem.* **4**, 237; DA., DUDLEY, *J. biol. Chem.* **15**, 137).

Glyoxylsäurediäthylacetal, Diäthoxyessigsäure $C_6H_{12}O_4 = (C_2H_5\cdot O)_2CH\cdot CO_2H$ *(S. 598)*. *Darst.* Eine Lösung von 50 g Dichloressigsäure in 50 g absol. Alkohol erhitzt man mit einer durch Auflösen von 30 g Natrium in 500 cm³ absol. Alkohol hergestellten Natriumäthylatlösung 5 Stunden auf 90°, verdampft den überschüssigen Alkohol unter vermindertem Druck auf dem Wasserbad, löst den Rückstand in Wasser, säuert mit Schwefelsäure an und äthert aus, verestert das Rohprodukt und verseift den Ester in der Kälte mit Natronlauge (BLAISE, PICARD, *C. r.* **152**, 960; *Bl.* [4] **11**, 539). — Zähe Flüssigkeit. Kleine Mengen lassen sich im Vakuum nahezu unzersetzt destillieren; Kp_{11}: 108—110°. Mischbar mit Wasser, Alkohol und Äther. Hält hartnäckig Wasser zurück. — Liefert bei der Einw. von Thionylchlorid bei 45—50° ein Anhydrid der Glyoxylsäure, Chlorsulfinsäureäthylester und Chloräthoxy-essigsäureäthylester.

Chloressigsäure-sulfonsäure, Sulfochloressigsäure, Chlorsulfoessigsäure $C_2H_3O_5ClS = HO_3S\cdot CHCl\cdot CO_2H$ *(S. 598)* [1]. *B.* Man erwärmt Trichloräthylen mit rauchender Schwefelsäure von 10% SO_3-Gehalt auf 88° und verdünnt das Reaktionsprodukt mit Eiswasser (BÖESEKEN, KLAMER, DE VOOGT, *R.* **32**, 17). — Saures Strychninsalz $C_{21}H_{22}O_2N_2 + C_2H_3O_5ClS + H_2O$. Krystalle (aus verd. Aceton) (POPE, READ, *Soc.* **93**, 796). Leicht löslich in Alkohol, löslich in Wasser, sonst unlöslich. $[\alpha]_D$: —23,3° (in Wasser; c = 0,8). Wird bei 100° wasserfrei. — Neutrales Strychninsalz $2C_{21}H_{22}O_2N_2 + C_2H_3O_5ClS + H_2O$. Nadeln (P., R., *Soc.* **93**, 795). Schwer löslich in kaltem Wasser, Aceton, leicht in Alkohol, heißem Wasser, sonst unlöslich. $[\alpha]_D$: —24,6° (in Wasser; c = 1,5). Wird bei 110° wasserfrei.

Diureidoessigsäure, Allantoinsäure $C_4H_8O_4N_4 = (H_2N\cdot CO\cdot NH)_2CH\cdot CO_2H$ *(S. 599)*. — Verbindung mit Wasserstoffperoxyd $C_4H_8O_4N_4 + 3H_2O_2$: STOLTZENBERG, *B.* **49**, 1546.

Glyoxylsäureoxim, Oximinoessigsäure, Isonitrosoessigsäure $C_2H_3O_3N = HO\cdot N:CH\cdot CO_2H$.

a) Oximinoessigsäure vom Schmelzpunkt 138° *(S. 599)*. *B.* Aus Chloranti-glyoxim oder Chloramphiglyoxim durch Einw. von rauchender Salzsäure (HOUBEN, KAUFFMANN, *B.* **46**, 2825). — *Darst.* Eine 9%ige Lösung von Glyoxylsäure wird mit der berechneten Menge Hydroxylaminsalz und dann mit Natronlauge bis zur schwach alkal. Reaktion versetzt; nach 8 Stunden wird mit Schwefelsäure angesäuert und mit Äther extrahiert (WIELAND, *B.* **43**, 3363 Anm. 2). — F: 138° (PALAZZO, EGIDI, *G.* **43** I, 63), 137—138° (H., K.), 134—136° (W.). — Gibt mit Mercurinitrat und Salpetersäure Knallquecksilber, mit Silbernitrat und Salpetersäure Knallsilber (W., *B.* **43**, 3363). Die $FeCl_3$-Reaktion tritt langsamer ein als bei der Oximinoessigsäure vom Schmelzpunkt 100° (P., E., *G.* **43** I, 64 Anm. 1). — $Cu(C_2H_2O_3N)_2 + 2H_2O$. Blaue Nadeln (P., E., *G.* **43** I, 62). — CuC_2HO_3N. Dunkelgrün, amorph (P., E.).

b) Oximinoessigsäure (?) vom Schmelzpunkt 100°. *B.* Durch Einw. von Wasser auf Chloraloxim (PALAZZO, EGIDI, *G.* **43** I, 59, 67). — F: 100° nach vorherigem Sintern. — Gibt mit $FeCl_3$ sofort Rotfärbung. — CuC_2HO_3N.

Glyoxylsäurehydrazon $C_2H_4O_2N_2 = H_2N\cdot N:CH\cdot CO_2H$. Diese Formel wird der Hydraziessigsäure $\begin{matrix}HN\\|\\HN\end{matrix}\!\!>CH\cdot CO_2H$ (*Hptw.*, Syst. No. 3641) zugeschrieben (DARAPSKY, PRABHAKAR, *B.* **45**, 1656; D., *J. pr.* [2] **96**, 254; MÜLLER, *B.* **47**, 3005; STAUDINGER, HAMMET, SIEGWART, *Helv.* **4**, 228). — *B.* Bei der Reduktion von Diazoessigsäure bezw. Diazoessigester in alkal. Lösung mit $FeSO_4$ oder Zinkstaub (JAY, CURTIUS, *B.* **27**, 775; vgl. a. D., P., *B.* **45**, 1656, 2623). — Nur in Form der Salze erhalten. Wird durch verd. Säuren in Glyoxylsäure und Hydrazin gespalten (J., C.). — $AgC_2H_3O_2N_2$. Sehr lichtempfindlich; unlöslich in Wasser (J., C.).

---

[1]) Die Spaltung in die optischen Antipoden ist nach dem Literatur-Schlußtermin des Ergänzungswerkes [1. I. 1920] BACKER, BURGERS (*Soc.* **127**, 233) gelungen.

Glyoxylsäuresemicarbazon $C_3H_5O_3N_3 = H_2N\cdot CO\cdot NH\cdot N{:}CH\cdot CO_2H$ *(S. 600)*. *B.* Aus Glyoxylsäure und Semicarbazidhydrochlorid in wäßr. Lösung (DARAPSKY, PRABHAKAR, *B.* **45**, 2624). Aus Dichloressigsäure und Semicarbazid in Gegenwart von K_2CO_3 (BUSCH, ACHTERFELDT, SEUFERT, *J. pr.* [2] **92**, 24). Aus Chloralhydrat mit Semicarbazidhydrochlorid in siedendem Wasser (D., P.). Aus dem Semicarbazidderivat des Bromalhydrats beim Kochen mit Salzsäure (KNÖPFER, *M.* **37**, 360). Aus der Verbindung $C_5H_9O_3N_3$ (s. bei Diazoessigsäureäthylester, S. 215) bei Einw. von verd. Schwefelsäure oder Natronlauge (MÜLLER, *B.* **47**, 3021). — Blättchen (aus Wasser). F: 202—203° (B., A., S.), 202° (Zers.) (D., P.), 235—238° (K., *M.* **32**, 768), 207° (M., *B.* **47**, 3021). Schwer löslich in Wasser (K., *M.* **32**, 768). — Liefert bei der Reduktion mit Natriumamalgam Semicarbazinoessigsäure (BAILEY, READ, *Am. Soc.* **36**, 1762; vgl. D., P., *B.* **45**, 2625).

Glyoxylsäurehydrazon-N-sulfonsäure $C_2H_4O_5N_2S = HO_3S\cdot NH\cdot N{:}CH\cdot CO_2H$. Diese Konstitution wird der **Sulfohydrazimethylencarbonsäure** $\begin{matrix}HO_3S\cdot N\\ HN\end{matrix}\!\!>\!CH\cdot CO_2H$ (*Hptw.*, Syst. No. 3641) entsprechend der Formulierung der Diazoessigsäure und der Hydraziessigsäure (s. S. 208) zuerteilt; vgl. ferner STAUDINGER, *Helv.* **5**, 94. — *B.* Aus dem Äthylester (S. 211) durch Kochen mit Kalilauge (v. PECHMANN, *B.* **28**, 1850). — $K_2C_2H_2O_5N_2S + H_2O$. Prismen (aus verd. Alkohol). Zersetzt sich bei 90—100°. Säuren spalten Hydrazin ab.

Diazoessigsäure $C_2H_2O_2N_2 = N{:}N{:}CH\cdot CO_2H$ [1]). Zur Konstitution vgl. ANGELI, *R. A. L.* [5] **20** I, 626 Anm.; A., MARCHETTI, *R. A. L.* [5] **16** II, 790; THIELE, *B.* **44**, 2522; DARAPSKY, PRABHAKAR, *B.* **45**, 1656; ZERNER, *M.* **34**, 1609; SCHROETER, *B.* **49**, 2704 Anm. 3; STAUDINGER, *Helv.* **5**, 87. — *B.* Aus Diazoessigsäuremethylester oder -äthylester durch Einw. von verd. Alkalien (CURTIUS, *B.* **18**, 1283; *J. pr.* [2] **38**, 409; TRAUBE, *B.* **29**, 669; HANTZSCH, LEHMANN, *B.* **34**, 2521; MÜLLER, *B.* **41**, 3136; DARAPSKY, PRABHAKAR, *B.* **45**, 2622). Durch Behandeln einer Lösung von isonitraminoessigsaurem Natrium *(Hptw. Bd. IV, S. 574)* bei 0° mit Natriumamalgam (T., *B.* **29**, 668). — Die freie Diazoessigsäure ist nicht beständig. Werden Lösungen der Salze mit sehr verd. Mineralsäuren, ganz schwachen organischen Säuren oder mit CO_2 behandelt, so erfolgt Zersetzung unter Stickstoff-Entwicklung und Entfärbung (C.; T.; H., L.; M.). Auch auf Zusatz von Bleiacetat zur wäßr. Lösung des Natriumsalzes wird Stickstoff entwickelt (T.). Die wäßr. Lösung des Natriumsalzes reduziert FEHLINGsche Lösung (T.). Eine wäßr. Lösung des Natriumsalzes gibt mit Zinkstaub und Natronlauge Hydraziessigsäure (S. 208) und Hydrazinoessigsäure (Syst. No. 390) (D., P., *B.* **45**, 2622). Einw. von Alkalien auf Diazoessigsäure s. S. 213 bei Diazoessigsäureäthylester. — $NaC_2HO_2N_2$. Gelbe Krystalle (aus Wasser), grünlichgelbe Nädelchen (aus Wasser durch Alkohol-Äther) (T., *B.* **29**, 669). Ziemlich löslich in verd. Alkohol, äußerst leicht in Wasser mit alkal. Reaktion. Detoniert beim Erhitzen. — $KC_2HO_2N_2$. Gelbe Nadeln (H., L., *B.* **34**, 2521). Citronengelbe Blättchen; sehr leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol; explodiert beim Erhitzen mit starkem Knall (M., *B.* **41**, 3136).

Azidoglykolsäure (?) $C_2H_3O_3N_3 = N_3\cdot CH(OH)\cdot CO_2H$(?). *B.* Durch Einw. von Alkali auf Diazidomalonsäurediäthylester (FORSTER, MÜLLER, *Soc.* **97**, 137). — Geht bei längerem Aufbewahren teilweise in Oxalsäure über. — $Ba(C_2H_2O_3N_3)_2$. Wird durch konz. Schwefelsäure unter Gasentwicklung zersetzt.

Glyoxylsäure-methylester-semicarbazon $C_4H_7O_3N_3 = H_2N\cdot CO\cdot NH\cdot N{:}CH\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Aus Semicarbazid-diessigsäure-(1.1)-dimethylester durch Oxydation mit Brom in Wasser (BAILEY, READ, *Am. Soc.* **36**, 1761). — Feine Körner (aus Wasser). F: 206° (Zers.). Leicht löslich in heißem Wasser, schwerer in Alkohol.

Diazoessigsäuremethylester $C_3H_4O_2N_2 = N{:}N{:}CH\cdot CO_2\cdot CH_3$ [2]). *B.* Durch Einw. von salpetriger Säure auf Aminoessigsäuremethylester (CURTIUS, *J. pr.* [2] **38**, 401, 404). — Citronengelbe Flüssigkeit. Kp_{10}: 33° (STAUDINGER, GAULE, *B.* **49**, 1912); Kp_{11}: 42° (DARAPSKY, *B.* **43**, 1117); Kp_{18}: 35° (BRAUNE, *Ph. Ch.* **85**, 173); Kp_{80}: 73° (C., LANG, *J. pr.* [2] **44**, 564); Kp_{721}: 129° (C., *J. pr.* [2] **38**, 406). D^{22}: 1,139 (C.). Etwas löslich in Wasser mit neutraler Reaktion (C.). — Diazoessigsäuremethylester explodiert beim Erhitzen heftig (ST., G.; vgl. D., *B.* **43**, 1117) und leuchtet dabei schwach blau (ST., ANTHES, PFENNINGER, *B.* **49**, 1935). Bei langsamem Erhitzen von Diazoessigsäuremethylester auf 120—130° entsteht primär Fumar-

---

[1]) Wird im Hauptwerk auf Grund der früher gebräuchlichen Formulierung $\begin{matrix}N\\ \| \\ N\end{matrix}\!\!>\!CH\cdot CO_2H$ als heterocyclische Verbindung (Syst. No. 3642) abgehandelt. Die cyclische Formel ist neuerdings wieder von SIDGWICK (*Soc.* **1929**, 1108) befürwortet worden. Der vorliegende Artikel enthält die gesamte Literatur über Diazoessigsäure bis zum 1. I. 1920.

[2]) Vgl. die vorstehende Anmerkung.

säuredimethylester, der sich mit unverändertem Diazoessigsäuremethylester größtenteils zu Pyrazolin-tricarbonsäure-(3.4.5)-trimethylester vereinigt; bei rascherem Erhitzen auf 150—160° findet man außer den genannten Produkten den durch Zersetzung des Pyrazolintricarbonsäureesters entstehenden trans-Cyclopropan-tricarbonsäure-(1.2.3)-trimethylester (DARAPSKY, *B.* **43**, 1112; vgl. a. CURTIUS, JAY, *J. pr.* [2] **39**, 56; BUCHNER, WITTER, *A.* **273**, 239; vgl. a. B., v. D. HEIDE, *B.* **34**, 346). Diazoessigsäuremethylester liefert beim Erhitzen mit Kupferbronze in siedendem Ligroin (Kp: 90—100°) Fumarsäuredimethylester und Maleinsäuredimethylester (LOOSE, *J. pr.* [2] **79**, 508). Diazoessigsäuremethylester verpufft bei Berührung mit Dichloressigsäure (ST., G.). Geschwindigkeit der Zersetzung von in Cumol gelöstem Diazoessigsäuremethylester bei 100° und in Gegenwart von Chloressigsäure, Di- und Trichlor-essigsäure bei 0°: ST., G.; Geschwindigkeit der Zersetzung von in wäßr. Alkohol gelöstem Diazoessigsäuremethylester in Gegenwart von Sulfosalicylsäure, Trichloressigsäure und Pikrinsäure: BREDIG, *Z. El. Ch.* **18**, 537; BRAUNE, *Ph. Ch.* **85**, 183, 203. Diazoessigsäuremethylester gibt mit wäßr. Ammoniak Diazoacetamid (CURTIUS, *B.* **18**, 1284; *J. pr.* [2] **38**, 411; C., DARAPSKY, BOCKMÜHL, *B.* **41**, 350). Diazoessigsäuremethylester liefert bei Einw. auf Camphen in Gegenwart von Kupferpulver bei 160—165° Dimethylnorcamphan-spirocyclopropancarbonsäuremethylester (s. nebenstehende Formel) (Syst. No. 895) (BUCHNER, WEIGAND, *B.* **46**, 762); analog entsteht aus Bornylen bei 150° Trimethyl-tricyclooctan-carbonsäure-methylester (s. nebenstehende Formel) (Syst. No. 895) (B., W., *B.* **46**, 2113). Beim Erhitzen mit Benzol auf 160° entsteht Norcaradien-(2.4)-carbonsäure-(7)-methylester *(Hptw. Bd. IX, S. 508)* (CURTIUS, Habilitationsschrift [München 1886], S. 81; vgl. a. BRAREN, BU., *B.* **34**, 991). Diazoessigsäuremethylester verbindet sich mit Acrylsäuremethylester zu Pyrazolin-dicarbonsäure-(3.5)-dimethylester

```
H2C—CH—C(CH3)2
 |   CH2   |
H2C— CH —C——CH2
          \  /
          CH·CO2·CH3
```

```
H2C—CH-----CH
 |  C(CH3)2  |  >CH·CO2·CH3
H2C—C(CH3)·CH
```

```
CH2———C·CO2·CH3
 |        ||
CH3·O2C·CH·NH·N
```

(BU., PAPENDIECK, *A.* **273**, 232), mit Zimtsäuremethylester zu 4-Phenyl-pyrazolin-dicarbonsäure-(3.5)-dimethylester (BU., DESSAUER, *B.* **26**, 259; vgl. BU., v. D. HEIDE, *B.* **35**, 31), mit Fumarsäuredimethylester oder Maleinsäuredimethylester zu Pyrazolin-tricarbonsäure-(3.4.5)-trimethylester (BU., WITTER, *A.* **273**, 239, 245). Vereinigt sich mit Phenylacetylen zu 5-Phenyl-pyrazol-carbonsäure-(3)-methylester (BU., LEHMANN, *B.* **35**, 35), mit Acetylendicarbonsäuredimethylester zu Pyrazol-tricarbonsäure-(3.4.5)-trimethylester (BU., *B.* **22**, 842; BU., FRITSCH, *A.* **273**, 252; CURTIUS, *J. pr.* [2] **91**, 67); analog entstehen bei der Einw. von Phenylpropiolsäuremethylester die Ester der 5-Phenyl-pyrazol-dicarbonsäure-(3.4) und der 4-Phenyl-pyrazol-dicarbonsäure-(3.5) (BU., F., *B.* **26**, 257; BU., BEHAGHEL, *B.* **27**, 3247). Pyrazol-tricarbonsäure-(3.4.5)-trimethylester entsteht (neben Bromessigsäuremethylester) auch durch Einw. von Diazoessigsäuremethylester auf Brommaleinsäuredimethylester (BU., F., *A.* **273**, 254). Diazoessigsäuremethylester gibt mit Acetylchlorid Diazoacetessigsäuremethylester (STAUDINGER, GAULE, *B.* **49**, 1917), mit Benzoylbromid Benzoyldiazoessigsäuremethylester $C_6H_5\cdot CO\cdot CN_2\cdot CO_2\cdot CH_3$, mit Zimtsäurebromid zwei isomere Cinnamoyldiazoessigsäuremethylester, mit Oxalylchlorid in absol. Äther Oxalyl-bis-diazoessigsäure-methylester, neben Brom- bezw. Chloressigsäuremethylester (STAUDINGER, BECKER, HIRZEL, *B.* **49**, 1986). Einw. von Crotonsäurechlorid: ST., B., H., *B.* **49**, 1991. Diazoessigsäuremethylester gibt mit Anilin Anilinoessigsäuremethylester (CURTIUS, *J. pr.* [2] **38**, 437). — $Hg(C_3H_3O_2N_2)_2$. *B.* Aus Diazoessigsäuremethylester und gelbem HgO unter Kühlung (BUCHNER, *B.* **28**, 218). Schwefelgelbe Krystalle (aus Äther). F: 123° (Zers.). Löslich in ca. 200 Tln. siedendem Äther.

Glyoxylsäureäthylester $C_4H_6O_3 = OHC\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ *(S. 601)*. *B.* Bei der Ozonspaltung von Acetessigester, Oxalessigester und Benzoylessigester (SCHEIBER, HEROLD, *B.* **46**, 1108; *A.* **405**, 315).

Phenylhydrazon $C_{10}H_{12}O_2N_2$. F: 129—130° (ZERNER, *M.* **34**, 1622), 128° (SCH., H.).

Glyoxylsäureäthylester-äthylalkoholat, Oxy-äthoxy-essigsäureäthylester $C_6H_{12}O_4 = C_2H_5\cdot O\cdot CH(OH)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ *(S. 601)*. *B.* Als Nebenprodukt bei der Darstellung von Diäthoxyessigsäureäthylester durch Einw. von Natriumäthylat auf Dichloressigsäure und Veresterung des Reaktionsproduktes (BLAISE, PICARD, *C. r.* **152**, 960; *Bl.* [4] **11**, 539). — Kp_{10}: 38—40°. — Liefert bei der Einw. von Thionylchlorid Chlor-äthoxy-essigsäureäthylester und ein Glyoxylsäureanhydrid (?).

Glyoxylsäureäthylester-diäthylacetal, Diäthoxyessigsäureäthylester $C_8H_{16}O_4 = (C_2H_5\cdot O)_2CH\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ *(S. 601)*. *Darst.* Aus der durch Umsetzung von Dichloressigsäure mit Natriumäthylat entstehenden Diäthoxyessigsäure durch Veresterung mit alkoh. Schwefelsäure (BLAISE, PICARD,) *C. r.* **152**, 960; *Bl.* [4] **11**, 538) oder alkoh. Salzsäure (JOHNSON,

CRETCHER, *Am. Soc.* **37**, 2147) oder durch Behandlung des Silbersalzes mit Äthyljodid (J., C., *J. biol. Chem.* **26**, 106). — Kp_{13}: 83—85°; Kp_{19}: 94—98° (J., C.); Kp_{15}: 87—90° (B., P.). — Bei der Einw. von fein verteiltem Kalium auf Diäthoxyessigsäureäthylester in Äther entstehen neben sirupösen Produkten, die auch im Hochvakuum nicht destillierbar sind, geringe Mengen einer Verbindung $C_{12}H_{24}O_6$(?) ($Kp_{0,1}$: 67—72°) (WOHL, MYLO, *B.* **45**, 331). Diäthoxyessigsäureäthylester liefert mit PCl_5 bei 80—140° Chlor-äthoxy-essigsäureäthylester, mit Acetylbromid Brom-äthoxy-essigsäureäthylester (MYLO, *B.* **44**, 3213). Gibt mit Äthylacetat in Gegenwart von Natrium γ.γ-Diäthoxy-acetessigsäureäthylester (DAKIN, DUDLEY, *Soc.* **105**, 2455; J., C., *Am. Soc.* **37**, 2148; J., MIKESKA, *Am. Soc.* **41**, 812).

Chlor-äthoxy-essigsäureäthylester, Äthoxychloressigsäureäthylester $C_6H_{11}O_3Cl = C_2H_5\cdot O\cdot CHCl\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus Diäthoxyessigsäureäthylester durch Einw. von PCl_5 bei 80—140° (MYLO, *B.* **44**, 3213). Neben anderen Verbindungen bei der Einw. von $SOCl_2$ auf Diäthoxyessigsäure bei 45—50° (BLAISE, PICARD, *C. r.* **152**, 961; *Bl.* [4] **11**, 540). Aus Oxyäthoxy-essigsäureäthylester und $SOCl_2$ bei 80° (B., P.). — Kp_{12}: 79° (M.); Kp_{10}: 79—81° (B., P.). — Liefert mit Kupferpulver bei 80° α.α'-Diäthoxy-bernsteinsäurediäthylester (M.). Bildet mit Propylzinkjodid α-Äthoxy-n-valeriansäureäthylester (B., P.).

Brom-äthoxy-essigsäureäthylester, Äthoxybromessigsäureäthylester $C_6H_{11}O_3Br = C_2H_5\cdot O\cdot CHBr\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus Diäthoxyessigsäureäthylester und Acetylbromid (MYLO, *B.* **44**, 3214). — Kp_{11}: 90—91,5°. — Liefert beim Erwärmen mit Kupferpulver α.α'-Diäthoxybernsteinsäurediäthylester.

Glyoxylsäureäthylester-[carbäthoxyhydrazon] $C_7H_{12}O_4N_2 = C_2H_5\cdot O_2C\cdot NH\cdot N:CH\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Bei der Einw. von Azodicarbonsäurediäthylester auf unverdünnten Diazoessigester (MÜLLER, *B.* **47**, 3017). Aus Hydrazincarbonsäureäthylester und Glyoxylsäureäthylester in Wasser (M., *B.* **47**, 3019). — Krystalle (aus Alkohol). F: 100°. Leicht löslich in Chloroform, Alkohol, Äther, Wasser, schwer in Ligroin.

Glyoxylsäureäthylester-semicarbazon $C_5H_9O_3N_3 = H_2N\cdot CO\cdot NH\cdot N:CH\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ *(S. 602)*. *B.* Durch Oxydation von Semicarbazinoessigsäureäthylester oder Semicarbazid-1.1-diessigsäurediäthylester mit $KMnO_4$ (BAILEY, READ, *Am. Soc.* **36**, 1760). Aus Glyoxylsäuresemicarbazon und alkoh. Salzsäure (B., R.). — Krystalle (aus Alkohol). Schmelzpunkt bei langsamem Erhitzen 210—212° (MÜLLER, *B.* **47**, 3022), 211° (Zers.), bei raschem Erhitzen 218° (Zers.) (B., R.). Leicht löslich in heißem Alkohol, weniger in heißem Wasser, fast unlöslich in Äther, Chloroform, Ligroin (M.). — Wird beim Kochen mit Wasser nicht verseift (B., R.).

Glyoxylsäureäthylester-hydrazon-N-sulfonsäure $C_4H_8O_5N_2S = HO_3S\cdot NH\cdot N:CH\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. Zur Konstitution vgl. Glyoxylsäurehydrazon-N-sulfonsäure (S. 209). — *B.* Aus Diazoessigester und K_2SO_3 in wäßr. Lösung bei 20—30° (v. PECHMANN, *B.* **28**, 1848). — $KC_4H_7O_5N_2S$. Säulen (aus verd. Alkohol). F: 174° (Zers.). Sehr leicht löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol. Wird bei längerem Erwärmen mit Wasser oder verd. Schwefelsäure in Glyoxylsäureäthylester und Hydrazinsulfat gespalten (v. P.). Durch Reduktion mit Natriumamalgam entsteht Hydrazinoessigsäure (DARAPSKY, PRABHAKAR, *B.* **45**, 2623). Mit Diazobenzol in essigsaurer Lösung entsteht Glyoxylsäureäthylester-phenylhydrazon, in alkal. Lösung Formazylameisensäureäthylester $C_6H_5\cdot N:N\cdot C(CO_2\cdot C_2H_5):N\cdot NH\cdot C_6H_5$ (*Hptw.*, Syst. No. 2092) (v. P., *B.* **29**, 2162).

Diazoessigsäureäthylester, Diazoessigester $C_4H_6O_2N_2 = N:N:CH\cdot CO_2\cdot C_2H_5$.

Darstellung; physikalische Eigenschaften.

B. Durch Einw. von salpetriger Säure auf Aminoessigsäureäthylester (CURTIUS, *B.* **16**, 2230; **17**, 953; *J. pr.* [2] **38**, 401; C., LANG, *J. pr.* [2] **44**, 564), neben Azimethylendicarbonsäurediäthylester (?) *(Hptw. Bd. III, S. 602)* (C., L.). Durch Einw. von salpetriger Säure auf Aminoacetiminoäthyläther (C., *B.* **31**, 2492), Hydrazinoessigsäureäthylester (TRAUBE, HOFFA, *B.* **31**, 164) sowie Nitrosohydrazinoessigsäureäthylester (DARAPSKY, PRABHAKAR, *B.* **45**, 1662). — *Darst.* Man löst 47 g scharf getrocknetes Glykokollester-hydrochlorid in einem Scheidetrichter von 3/4 l Inhalt in möglichst wenig Wasser, fügt die kalte gesättigte Lösung von 26 g technischem $NaNO_2$ zu, versetzt tropfenweise unter Umschütteln mit 4n-Schwefelsäure und nimmt die jeweils auftretende Trübung von Diazoessigester durch Schütteln mit übergeschichtetem Äther auf. Nachdem 20 cm³ Schwefelsäure nicht zu langsam eingetropft sind, hebt man die äther. Lösung ab und fährt nach Erneuerung des Äthers mit dem Eintropfen der Schwefelsäure fort. Die Abtrennung und Erneuerung des Äthers wird 5—6mal wiederholt. Wenn keine Trübung mehr auftritt, sondern salpetrige Säure mit grüner Farbe in den Äther geht, schüttelt man die vereinigten Ätherauszüge mit wenig Sodalösung bis zur bleibenden Rotfärbung, dann 2mal mit wenig Wasser aus. Hierauf trocknet man etwa 1/2 Stunde mit wenig $CaCl_2$, destilliert den Äther zunächst bei höchstens

40° unter gewöhnlichem Druck, dann bei höchstens 25° im Vakuum ab, gibt zum Rückstand 20 cm³ Wasser und 2 g Bariumhydroxyd und destilliert den Diazoessigester unter 20—30 mm Druck bei 30—35° mit Wasserdampf über. Man nimmt das Destillat in Äther auf, äthert die wäßr. Schicht nochmals aus, destilliert den Äther bei 40°, zuletzt im Vakuum, ab und reinigt durch Vakuumdestillation (FRAENKEL, *Ph. Ch.* **60**, 203; L. GATTERMANN, Die Praxis des organischen Chemikers, 21. Aufl. von H. WIELAND [Berlin-Leipzig 1928], S. 259; vgl. CURTIUS, *J. pr.* [2] **38**, 401; JAY, C., *B.* **27**, 775). In einem Scheidetrichter von 10 l Inhalt löst man 5 g Natriumacetat in 2 l Wasser, setzt 1 kg fein gepulvertes Glykokollesterhydrochlorid und 750 g $NaNO_2$ zu, schüttelt, bis die Mischung auf 0° abgekühlt ist, versetzt mit 5 cm³ 10%iger Schwefelsäure und ½ l Äther und schüttelt wieder. Sobald die Reaktion nachläßt, wird die äther. Lösung abgehoben und neuer Äther zugesetzt; man fügt von Zeit zu Zeit geringe Mengen 10%ige Schwefelsäure zu, bis rote Dämpfe entwickelt werden, hebt die äther. Lösung ab, wäscht die vereinigten äther. Auszüge mit wenig verd. Sodalösung, bis die Waschlaugen tiefgelbe Farbe und alkal. Reaktion annehmen, trocknet mit $CaCl_2$ und destilliert den Äther auf dem Wasserbad ab. Ausbeute 770 g, entsprechend 94,7% der Theorie (SILBERRAD, *Soc.* **81**, 600). — Citronengelbes, durchdringend riechendes Öl. Wird beim Erwärmen bis 100° tieforange, beim Abkühlen wieder gelb (C., *J. pr.* [2] **38**, 405). Erstarrt im CO_2-Äther-Gemisch zu einer blättrigen Krystallmasse; F: —22° (C., *J. pr.* [2] **38**, 407). Diazoessigester ist außerordentlich flüchtig. Kp_{720}: 140—141° (C., *J. pr.* [2] **38**, 407; vgl. a. C., LANG, *J. pr.* [2] **44**, 564); Kp_{11}: 46° (STAUDINGER, GAULE, *B.* **49**, 1913); Kp_{10}: 44° (DARAPSKY, *B.* **43**, 1121; vgl. *B.* **43**, 1115); Kp_{12}: 45° (GATTERMANN-WIELAND, l. c.). D^{24}: 1,083 (C., *J. pr.* [2] **38**, 407); $D_4^{17,6}$: 1,0852; $n_\alpha^{17,6}$: 1,45447; $n_D^{17,6}$: 1,45876; $n_\beta^{17,6}$: 1,47017 (BRÜHL, *Ph. Ch.* **16**, 214). Absorptionsspektrum in Alkohol: HANTZSCH, LIFSCHITZ, *B.* **45**, 3023. Wenig löslich in Wasser mit neutraler Reaktion, mischbar mit Alkohol, Benzol, Ligroin und Äther; mit Wasser-, Äther- und Benzoldämpfen flüchtig (C., *J. pr.* [2] **38**, 405, 407).

Chemisches Verhalten.

Wärme-Zersetzung, Oxydation, Reduktion. Diazoessigester geht bei längerem Erwärmen auf 100—130° unter Entwicklung von Stickstoff in Pyrazolin-tricarbonsäure-(3.4.5)-triäthylester über (DARAPSKY, *B.* **43**, 1121; vgl. CURTIUS, JAY, *J. pr.* [2] **39**, 56; BUCHNER, v. D. HEIDE, *B.* **34**, 345; SILBERRAD, ROY, *Soc.* **89**, 179); erhitzt man das rohe Reaktionsprodukt weiter auf 170—180°, so erhält man trans-Cyclopropan-tricarbonsäure-(1.2.3)-triäthylester und höhersiedende Produkte; die bei 200—220° (10 mm) siedende Fraktion liefert bei Behandlung mit konz. Ammoniak eine Verbindung $C_{18}H_{19}O_7N_{11}$(?) (Nadeln aus Wasser; zersetzt sich von 235° an, ist bei 247° völlig geschmolzen) (D., *B.* **43**, 1123). Pyrazolin-tricarbonsäure-(3.4.5)-triäthylester entsteht ferner bei mehrjährigem Aufbewahren von Diazoessigester im Licht, beim Auftropfen von mit absol. Äther verd. Diazoessigester auf Kupferpulver in Stickstoff-Atmosphäre bei Wasserbadtemperatur (S., R., *Soc.* **89**, 179) oder beim Erwärmen von in Ligroin gelöstem Diazoessigester bei Gegenwart von Platin, Quecksilber oder Aluminium (LOOSE, *J. pr.* [2] **79**, 507). Läßt man dagegen in Ligroin gelösten Diazoessigester zu in siedendem Ligroin (Kp: 90—100°) verteiltem Kupferpulver zutropfen, so entsteht Fumarsäurediäthylester (L.). Geschwindigkeit der Zersetzung von in Cumol gelöstem Diazoessigester bei 100° und 130°: STAUDINGER, GAULE, *B.* **49**, 1913. Diazoessigester reduziert Silberoxyd unter lebhafter Verpuffung, $AgNO_3$-Lösung in der Kälte, FEHLINGsche Lösung nach schwachem Erwärmen, $KMnO_4$ in schwach alkal. Lösung sofort (CURTIUS, *J. pr.* [2] **38**, 439). In wäßrig-alkoholischer Lösung wird $HgCl_2$ zu HgCl, $CuCl_2$ zu CuCl reduziert (FRAENKEL, *Ph. Ch.* **60**, 224). Bei der Reduktion von Diazoessigester mit Zinkstaub und Eisessig in Äther entstehen NH_3 und Aminoessigsäureäthylester; das bei dieser Reaktion entstehende Zwischenprodukt gibt einerseits mit HNO_2 unter Gasentwicklung Diazoessigester zurück (Acetylhydrazinoessigsäureäthylester?) und spaltet andererseits mit verd. Säuren leicht Hydrazin ab (Hydraziessigsäureäthylester?) (CURTIUS, *B.* **17**, 956; **27**, 776; *J. pr.* [2] **38**, 440; **39**, 128; C., JAY, *J. pr.* [2] **39**, 31; DARAPSKY, PRABHAKAR, *B.* **45**, 1659, 2618, 2622). Endprodukt der Reduktion von Diazoessigester in alkal. Lösung mit $FeSO_4$, Zinkstaub, Aluminiumfeile oder Natriumamalgam ist Hydrazinoessigsäure; intermediär entsteht Hydraziessigsäure (S. 208) (C., J., *J. pr.* [2] **39**, 32; *B.* **27**, 775; D., P., *B.* **45**, 1656, 1661, 2622).

Verhalten gegen Wasser, Säuren und Alkalien. Diazoessigester geht bei anhaltendem Kochen mit Wasser unter Stickstoffentwicklung quantitativ in Glykolsäureäthylester über, der weiter zu Glykolsäure und Alkohol verseift wird (CURTIUS, *B.* **16**, 2230; *J. pr.* [2] **38**, 423; vgl. a. C., SCHWAN, *J. pr.* [2] **51**, 357). Über Geschwindigkeit der Zersetzung durch Wasser bei 25°, 35° und 45° vgl. FRAENKEL, *Ph. Ch.* **60**, 232. Wasserstoffionen beschleunigen die Zersetzung durch Wasser ebenso wie die analog verlaufende Reaktion mit Alkohol (S. 214) katalytisch. Die durch verd. Säuren beschleunigte Zersetzung des Diazoessigesters durch Wasser oder Alkohol verläuft als Reaktion erster Ordnung. Bei konstanter Temperatur ist die Reaktionsgeschwindigkeit der H'-Konzentration proportional; die Reaktion ist daher

zur Bestimmung kleiner Wasserstoffionen-Konzentrationen anwendbar (BREDIG, FRAENKEL, Z. El. Ch. 11, 525; F., Ph. Ch. 60, 208; vgl. MUMM, Ph. Ch. 62, 589). Temperaturkoeffizient der Zersetzung: F., Ph. Ch. 60, 230. Durch Zusatz eines Neutralsalzes der katalysierenden Säure wird (bei schwachen Säuren) die Reaktionsgeschwindigkeit stark vermindert (BRE., F., Z. El. Ch. 11, 525; F., Ph. Ch. 60, 216; SNETHLAGE, Z. El. Ch. 18, 539; Ph. Ch. 85, 213). In wäßr. Lösungen wirkt Alkohol, in absolut-alkoholischen Lösungen Wasser verzögernd (BRE., F., B. 39, 1756; F., Ph. Ch. 60, 224; BRE., Z. El. Ch. 18, 535; MILLAR, Ph. Ch. 85, 129; BRAUNE, Ph. Ch. 85, 170). Einfluß von Wasser auf die Geschwindigkeit der Reaktion in Methanol und Isobutylalkohol: MI. Bei Gegenwart von Cl′, NO_3′ oder SO_4″ verläuft die Zersetzung zu Glykolsäureester nicht vollständig; ein Teil des Diazoesters wird durch Nebenreaktionen, z. B. $N_2CH\cdot CO_2\cdot C_2H_5 + H^\cdot + Cl' \rightarrow CH_2Cl\cdot CO_2\cdot C_2H_5 + N_2$ verbraucht. Kinetisches über diese Reaktionen: F., Ph. Ch. 60, 218; BRE., RIPLEY, B. 40, 4015; LACHS, Ph. Ch. 73, 291; C. 1911 I, 1776; vgl. a. MUMM, Ph. Ch. 62, 589. Geschwindigkeit der Zersetzung von Diazoessigester in Cumol bei Gegenwart von Mono-, Di- und Trichloressigsäure: STAUDINGER, GAULE, B. 49, 1913. Diazoessigester explodiert äußerst heftig auf Zusatz von konz. Schwefelsäure (CURTIUS, J. pr. [2] 38, 407), verpufft auf Zusatz von Dichloressigsäure (ST., G.). Verhalten von Diazoessigester gegen reine Säuren und Säurehydrate: HANTZSCH, Z. El. Ch. 24, 201. Beim Einleiten von Fluorwasserstoff in mit wenig Äther verd. Diazoessigester entsteht ein bei 100—120° siedendes Produkt (Fluoressigsäureäthylester?), beim Eintropfen von konzentrierter wäßriger Fluorwasserstoffsäure in eine Lösung von Diazoessigester in wenig Äther entsteht Diglykolsäurediäthylester, beim Eintropfen von Diazoessigester in verdünnte wäßrige Fluorwasserstoffsäure Glykolsäureäthylester (CURTIUS, J. pr. [2] 38, 431). Diazoessigester reagiert mit konz. Salzsäure heftig unter Bildung von Chloressigsäureäthylester und wenig Glykolsäureäthylester; Chloressigsäureäthylester entsteht quantitativ beim Einleiten von Chlorwasserstoff in eine absolut-ätherische Lösung von Diazoessigester, ebenso entsteht Bromessigsäureäthylester beim Einleiten von Bromwasserstoff in eine Lösung von Diazoessigester in Chloroform (C., J. pr. [2] 38, 429).

Zusammenfassende Abhandlung über die Einw. von Alkalien auf Diazoessigester: CURTIUS, DARAPSKY, MÜLLER, B. 41, 3161. Diazoessigester wird durch KOH (1:10) bei gewöhnlicher Temperatur zu diazoessigsaurem Kalium verseift (HANTZSCH, LEHMANN, B. 34, 2521; MÜLLER, B. 41, 3136; vgl. C., B. 18, 1283; J. pr. [2] 38, 409; TRAUBE, B. 29, 669); bei Einw. von KOH (1:1) bei 30—40° polymerisiert sich dieses zum Trikaliumsalz der 2.3-Dihydro-1.2.4.5-tetrazin-dicarbonsäure-(3.6) (Pseudodiazoessigsäure) (Formel I; Hptw., Syst. No. 4173) (M., B. 41, 3137; vgl. C., B. 18, 1287; H., SILBERRAD, B. 33, 72; SILBERRAD, Soc. 81, 598), das bei 1-stdg. Einw. von KOH (1:1) bei 100° in das Dikaliumsalz der 1.2(4)-Dihydro-1.2.4.5-tetrazin-dicarbonsäure-(3.6) (Bisdiazoessigsäure, „Triazoessigsäure")

$HO_2C\cdot C{<}^{N\cdot NH}_{N{=}N}{>}CH\cdot CO_2H$ I. $HO_2C\cdot C{<}^{NH\cdot NH}_{N{-}N}{>}C\cdot CO_2H$ II. $HO_2C\cdot C{<}^{N\cdot NH}_{NH\cdot N}{>}C\cdot CO_2H$ III.

(Formel II oder III; Hptw., Syst. No. 4173) übergeht (M., B. 41, 3131; vgl. C., LANG, J. pr. [2] 38, 531; H., SI., B. 33, 58; H., LE., B. 34, 2522). Bei 48—60-stdg. Einw. von KOH (1:1) bei Wasserbadtemperatur geht letztere Verbindung weiter in Kaliumsalze der 4-Amino-1.2.4-triazol-dicarbonsäure-(3.5) (Hptw., Syst. No. 3917) und der 5-Amino-1.2.4-triazol-carbonsäure-(3) (Hptw., Syst. No. 3939) über (C., D., M., B. 40, 828, 1194; vgl. C., LANG, J. pr. [2] 38, 553; H., SI., B. 33, 77). Bei der Einw. von alkoholfreiem Natrium- bezw. Kaliumäthylat in absol. Äther auf Diazoessigester entsteht die Natrium- bezw. Kaliumverbindung des 2.3-Dihydro-1.2.4.5-tetrazin-dicarbonsäure-(3.6)-diäthylesters (C., D., M., B. 41, 3146, 3153; vgl. C., B. 17, 956; J. pr. [2] 38, 409; H., LE., B. 34, 2512). Diazoessigester liefert bei längerer Einw. von konzentriertem, wäßrigem Ammoniak bei gewöhnlicher Temperatur Diazoacetamid, beim Erwärmen mit konzentriertem, wäßrigem Ammoniak auf dem Wasserbad das Diamid der 1.2(4)-Dihydro-1.2.4.5-tetrazin-dicarbonsäure-(3.6), bei längerer Einw. von konzentriertem, wäßrigem Ammoniak unterhalb 0° (C., B. 18, 1284; C., L., J. pr. [2] 38, 544) oder von flüssigem Ammoniak bei Zimmertemperatur im Einschlußrohr das Diamid der 2.3-Dihydro-1.2.4.5-tetrazin-dicarbonsäure-(3.6) (C., B. 17, 958; 18, 1284; J. pr. [2] 38, 411; C., LANG, J. pr. [2] 38, 543; C., D., M., B. 39, 3410). Alkoholisches Ammoniak wirkt auf Diazoessigester auch bei 100° nur sehr langsam ein (C.). Diazoessigester reagiert nicht mit Hydrazinhydrat; bei Einw. von wasserfreiem Hydrazin entsteht unter heftiger NH_3-Entwicklung Azidoessigsäurehydrazid (C., D., BOCKMÜHL, B. 41, 351).

Einwirkung weiterer anorganischer Stoffe. Diazoessigester gibt mit Jod Dijodessigsäureäthylester (C., J. pr. [2] 38, 433). Diazoessigester liefert in Benzol mit NO_2 Dinitroessigsäureäthylester und Furoxandicarbonsäurediäthylester (WIELAND, REISENEGGER, A. 401, 245). Durch Einw. von K_2SO_3-Lösung entsteht das Kaliumsalz der Glyoxylsäureäthylester-hydrazon-N-sulfonsäure (S. 211) (v. PECHMANN, B. 28, 1848; 29, 2162). Einw. von PCl_3: C., J. pr. [2] 38, 438. Einw. von Kalium und Natrium: C., B. 17, 956; J. pr. [2] 38, 409.

Diazoessigester löst gelbes HgO unter Bildung der Verbindung $Hg(C_4H_5O_2N_2)_2$ (S. 215) (BUCHNER, *B.* **28**, 216).

Einwirkung von Kohlenwasserstoffen, Oxy- und Oxo-Verbindungen. Beim Eintropfen von Diazoessigester in siedendes Pinen, am besten in Gegenwart von Kupfer, entsteht eine Verbindung $C_{11}H_{22}O_2$ (*Hptw.*, Syst. No. 3642) (LOOSE, *J. pr.* [2] **79**, 506). Diazoessigester liefert mit Benzol bei 130—135° im Einschlußrohr (BRAREN, BUCHNER, *B.* **34**, 989; vgl. BUCHNER, CURTIUS, *B.* **18**, 2379) oder bei 80° in Gegenwart von Kupferpulver (L., *J. pr.* [2] **79**, 509) Norcaradiencarbonsäureäthylester *(Hptw. Bd. IX, S. 508)*, neben dem Äthylester der Cycloheptatriencarbonsäure vom Schmelzpunkt 55—56° *(Hptw. Bd. IX, S. 508)*, Fumarsäurediäthylester und Pyrazolintricarbonsäuretriäthylester (BR., BU.). Analog verlaufen die Reaktionen mit Toluol bei 118° (BU., FELDMANN, *B.* **36**, 3513; vgl. BU., C.) und mit siedendem m-Xylol (BU., DELBRÜCK, *A.* **358**, 22) und p-Xylol (BU., SCHULZE, *A.* **377**, 259). Diazoessigester gibt mit Styrol bei 100° im Rohr 2-Phenyl-cyclopropan-carbonsäure-(1)-äthylester (BU., GERONIMUS, *B.* **36**, 3783). Reaktion mit Nitrosobenzol: STAUDINGER, MIESCHER, *Helv.* **2**, 582. Roher Diazoessigester liefert beim Kochen mit absol. Alkohol Äthoxyessigsäureäthylester (CURTIUS, *B.* **16**, 2230; *J. pr.* [2] **38**, 424). Reiner Diazoessigester reagiert auch bei 100° nicht mit absol. Alkohol (C., SCHWAN, *J. pr.* [2] **51**, 358). Beim Erhitzen mit Benzylalkohol entsteht Benzyloxyessigsäureäthylester (C., SCH., *J. pr.* [2] **51**, 357). Reaktion mit Phenol: C., SCH. Diazoessigester gibt mit Chloral γ.γ.γ-Trichlor-acetessigsäureäthylester (SCHLOTTERBECK, *B.* **40**, 3001); reagiert analog mit Chloracetaldehyd, Dichloracetaldehyd, Bromal, Butyrchloral und p-Nitro-benzaldehyd (SCHL., *B.* **42**, 2569). Liefert mit Benzaldehyd bei 160—170° zwei isomere Benzalphenylglycerinsäureäthylester

$C_6H_5\cdot CH\begin{cases} O\cdot CH\cdot C_6H_5 \\ O\cdot \dot{C}H\cdot CO_2\cdot C_2H_5 \end{cases}$ (Syst. No. 2854) (DIECKMANN, *B.* **43**, 1028; vgl. BUCHNER, CURTIUS, *B.* **18**, 2374). Die Bildung von Benzoylessigester beim Kochen von Diazoessigester mit Benzaldehyd und Toluol (B., C., *B.* **18**, 2373) konnte DIECKMANN (*B.* **43**, 1025 Anm. 3) nicht reproduzieren. Diazoessigester gibt mit Acetylaceton und verd. Natronlauge 4-Methyl-5-acetyl-pyrazol-carbonsäure-(3)-äthylester (*Hptw.*, Syst. No. 3696) (KLAGES, *J. pr.* [2] **65**, 389). Liefert mit Benzalacetophenon in Ligroin auf dem Wasserbad 4-Phenyl-5-benzoyl-pyrazolin-carbonsäure-(3)-äthylester (KOHLER, STEELE, *Am. Soc.* **41**, 1100).

Einwirkung von organischen Säuren, Aminen usw. Diazoessigester gibt beim Erhitzen mit Eisessig Acetylglykolsäureäthylester; reagiert analog mit Benzoesäure, Hippursäure, Oxalsäure und Bernsteinsäure (CURTIUS, *J. pr.* [2] **38**, 426; C., SCHWAN, *J. pr.* [2] **51**, 358). Diazoessigester verbindet sich mit Estern der Zimtsäure bei 110—130° zu Estern der 4-Phenyl-pyrazolin-dicarbonsäure-(3.5) (*Hptw.*, Syst. No. 3670) (BUCHNER, *B.* **21**, 2643; BU., DESSAUER, *B.* **26**, 259; BU., V. D. HEIDE, *B.* **35**, 33), mit Tetrolsäureäthylester bei 140° zu 4-Methyl-pyrazol-dicarbonsäure-(3.5)-diäthylester (FEIST, *A.* **345**, 114), mit Acetylendicarbonsäurediäthylester zu Pyrazol-tricarbonsäure-(3.4.5)-triäthylester (CURTIUS, *J. pr.* [2] **91**, 67). Gibt mit Acetylchlorid bei gewöhnlicher Temperatur Diazoacetessigsäureäthylester $CH_3\cdot CO\cdot C(N_2)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ (STAUDINGER, BECKER, HIRZEL, *B.* **49**, 1985), analog mit Äthoxalylchlorid in absol. Äther Oxodiazobernsteinsäure-diäthylester $C_2H_5\cdot O_2C\cdot CO\cdot C(N_2)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$, mit Oxalylchlorid in absol. Äther Oxodiazobernsteinsäure-äthylester-chlorid $ClCO\cdot CO\cdot C(N_2)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ (ST., B., H., *B.* **49**, 1992). Gibt in Petroläther mit Phosgen bei gewöhnlicher Temperatur Diazomalonsäureäthylesterchlorid und Chloressigsäureäthylester, im Rohr bei 100° das (in Form des Di-p-toluidids nachgewiesene) Chlormethantricarbonsäure-äthylester-dichlorid (ST., B., H., *B.* **49**, 1982). Reaktion mit Benzamid: CURTIUS, *J. pr.* [2] **38**, 438. Diazoessigester gibt mit Kaliumrhodanid und verd. Schwefelsäure Rhodanessigsäureäthylester (HOLMBERG, *B.* **47**, 165). Diazoessigester liefert mit Methylamin bei gewöhnlicher Temperatur hauptsächlich das Methylaminsalz des 2.3-Dihydro-1.2.4.5-tetrazin-dicarbonsäure-(3.6)-bis-methylamids und wenig 1.2(4)-Dihydro-1.2.4.5-tetrazin-dicarbonsäure-(3.6)-bis-methylamid; analog reagiert Äthylamin, während aus Diazoessigester und Heptylamin 1.2(4)-Dihydro-1.2.4.5-tetrazin-dicarbonsäure-(3.6)-bis-heptylamid entsteht; Dimethylamin und Diazoessigester liefern 1.2(4)-Dihydro-1.2.4.5-tetrazin-dicarbonsäure-(3.6)-bis-dimethylamid, Piperidin und Diazoessigester das entsprechende Piperidid; aus Diäthylamin und Diazoessigester bildet sich das Diäthylaminsalz der 1.2(4)-Dihydro-1.2.4.5-tetrazin-dicarbonsäure-(3.6) (MÜLLER, *B.* **42**, 3270). Beim Kochen von Diazoessigester mit Anilin entsteht Anilinoessigsäureäthylester (CURTIUS, *J. pr.* [2] **38**, 436). Diazoessigester liefert mit Pyrrol oder 1-Methyl-pyrrol bei 120° den Äthylester der 1-Methyl-pyrrol-essigsäure-(2) (*Hptw.*, Syst. No. 3246) (PICCININI, *R. A. L.* [5] **8** I, 312). Einwirkung von Diazoessigester auf Phenylhydrazin: C., *J. pr.* [2] **38**, 438. Diazoessigester gibt mit Azodibenzoyl ohne Verdünnungsmittel oder in absol. Alkohol Dibenzoylhydraziessigsäureäthylester $\begin{matrix} C_6H_5\cdot CO\cdot N \\ C_6H_5\cdot CO\cdot N \end{matrix}\!\!>\!CH\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ (Syst. No. 3641) und Tribenzoylhydrazin, mit Azodicarbonsäurediäthylester in absol. Alkohol Hydrazimethantricarbonsäuretriäthylester

$C_2H_5\cdot O_2C\cdot CH<\begin{matrix}N\cdot CO_2\cdot C_2H_5\\ |\\ N\cdot CO_2\cdot C_2H_5\end{matrix}$ (Syst. No. 3641), mit unverdünntem Azodicarbonsäurediäthylester ein Produkt, aus dem man durch Kochen mit verd. Salzsäure Glyoxylsäure, durch Behandlung mit konz. Ammoniak Glyoxylsäureamid-[carbäthoxyhydrazon] (s. u.) und Hydrazin-N.N'-dicarbonsäurediäthylester erhält (MÜLLER, *B.* **47**, 3012, 3017). Diazoessigester liefert mit Azodicarbonamid in absol. Alkohol auf dem Wasserbade eine Verbindung $C_5H_9O_3N_3$ (s. u.) (M., *B.* **47**, 3020). Liefert mit Triphenylphosphin in Äther eine Verbindung $(C_6H_5)_3P:N\cdot N:CH\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ (Syst. No. 2301) und ein bei ca. 150° schmelzendes Produkt (STAUDINGER, MEYER, *Helv.* **2**, 634). Bei der Umsetzung von Diazoessigester mit Methylmagnesiumjodid entsteht Glyoxylsäureäthylester-methylhydrazon, mit Äthylmagnesiumjodid ein sirupöses Produkt, aus dem man beim Kochen mit verd. Schwefelsäure Äthylhydrazinsulfat erhält; aus Phenylmagnesiumbromid und Diazoessigester entsteht das Phenylhydrazon des Diphenylglykolaldehyds (ZERNER, *M.* **34**, 1619).

Quecksilber-Verbindung des Diazoessigesters.

$Hg(C_4H_5O_2N_2)_2 = Hg[C(N_2)\cdot CO_2\cdot C_2H_5]_2$. Konstitution: BUCHNER, *B.* **28**, 218. *B.* Aus Diazoessigester und gelbem HgO unter Kühlung mit Eiswasser (B., *B.* **28**, 216). — Schwefelgelbe rhombische Krystalle (aus Äther) (MUTHMANN, *B.* **28**, 217). F: 104° (Zers.); leicht löslich in Alkohol und Äther (B.). Verpufft bei kräftigem Schlag. Zerfällt bei Einw. von Wasser unter Bildung von Oxalsäure, Glykolsäure, Stickstoff und Quecksilber; Verhalten im Sonnenlicht, beim Erhitzen auf 125°, Einw. von H_2S, verd. Salzsäure und Jod: B.

Umwandlungsprodukt unbekannter Konstitution aus Diazoessigester.

Verbindung $C_5H_9O_3N_3$ $\left(= \begin{matrix}HN\text{——}CH\cdot CO_2\cdot C_2H_5\\ OC\cdot NH\cdot NH\end{matrix}\right.$ oder $\left.\begin{matrix}H_2N\cdot CO\cdot N\\ HN\end{matrix}>CH\cdot CO_2\cdot C_2H_5\,?\right)$. — *B.* Aus Diazoessigester und Azodicarbonamid in absol. Alkohol (MÜLLER, *B.* **47**, 3020). — Nadeln (aus absol. Alkohol). F: 174—175°. Leicht löslich in heißem Alkohol, weniger in heißem Wasser, unlöslich in Äther, Chloroform, Ligroin. Unlöslich in Sodalösung. — Gibt beim Kochen mit Wasser Glyoxylsäureäthylester-semicarbazon, beim Erwärmen mit Natronlauge oder verd. Schwefelsäure Glyoxylsäuresemicarbazon und Alkohol, mit heißer verd. Schwefelsäure und Phenylhydrazinhydrochlorid Glyoxylsäurephenylhydrazon.

Hydroxymercuri-nitro-essigsäure-äthylester $C_4H_7O_5NHg = HO\cdot Hg\cdot CH(NO_2)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ *(S. 602).* — Natriumsalz der aci-Form $NaC_4H_6O_5NHg = HO\cdot Hg\cdot C(:NO\cdot ONa)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus dem inneren Salz der aci-Form (s. u.) und verd. Natronlauge (PRAGER, *M.* **33**, 1287). — Grünlichgelb, löslich in Wasser. — Inneres Salz der aci-Form, Mercuri-aci-nitroessigsäureäthylester-anhydrid $C_4H_5O_4NHg = O<\begin{matrix}O\cdot N\\ Hg\end{matrix}\geq C\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. Zur Bildung nach SCHOLL, NYBERG (*B.* **39**, 1957) vgl. P., *M.* **33**, 1284. — Unlöslich in verd. Essigsäure, löst sich in 1 Mol Salzsäure unvollständig, wird durch mehr Salzsäure zersetzt. Gibt mit verd. Natronlauge das Natriumsalz der aci-Form (s. o.).

Glyoxylsäureisobutylester $C_6H_{10}O_3 = OHC\cdot CO_2\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)_2$ *(S. 602).* Zerfällt beim Erhitzen mit Wasser auf 140—150° in Isobutylalkohol, CO_2 und Formaldehyd (BOUVEAULT, WAHL, *Bl.* [3] **31**, 682).

Diazoessigsäureisoamylester $C_7H_{12}O_2N_2 = N:N:CH\cdot CO_2\cdot C_5H_{11}$. Citronengelbe, fruchtartig riechende Flüssigkeit. Kp_{721}: 160° (CURTIUS, *J. pr.* [2] **38**, 408); Kp_{13}: 89° (C., LANG, *J. pr.* [2] **44**, 564). Unlöslich in Wasser (C.).

Glyoxylsäureamid-[carbäthoxyhydrazon] $C_5H_9O_3N_3 = C_2H_5\cdot O_2C\cdot NH\cdot N:CH\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Aus Glyoxylsäureäthylester-[carbäthoxyhydrazon] und konz. Ammoniak (MÜLLER, *B.* **47**, 3018, 3020). — Nadeln oder Prismen (aus Wasser); feines Pulver (aus Alkohol). F: 239—241°. Leicht löslich in heißem Wasser, viel schwerer in Alkohol, unlöslich in Äther, Chloroform, Ligroin. Unlöslich in kalter verd. Sodalösung; löslich in Natronlauge unter Entwicklung von NH_3.

Diazoessigsäureamid, Diazoacetamid $C_2H_3ON_3 = N:N:CH\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Aus Diazoessigsäuremethylester und wäßr. Ammoniak in der Kälte (CURTIUS, *B.* **18**, 1284; *J. pr.* [2] **38**, 411; C., DARAPSKY, BOCKMÜHL, *B.* **41**, 350). — Goldgelbe Prismen (aus Alkohol). F: 114° (Zers.); leicht löslich in Wasser und Alkohol; löslich in konzentriertem, wäßrigem Ammoniak (C.). — Scheidet aus $HgNO_3$-Lösung Quecksilber, aus Kupferacetatlösung Cu_2O ab; FEHLINGsche Lösung wird in der Kälte blutrot, beim Erwärmen grün gefärbt, aber nicht reduziert; $AgNO_3$-Lösung wird in der Kälte blutrot gefärbt, nach wenigen Augenblicken unter Abscheidung von Silber reduziert (C., *B.* **18**, 1287). Zerfällt beim Kochen mit

Wasser in Stickstoff und Glykolsäureamid bezw. glykolsaures Ammonium; Stickstoff wird auch bei Einw. von verd. Säuren in der Kälte entwickelt (C., *B.* **18**, 1287). Spaltet bei Einw. von kalter verd. Natronlauge NH_3 ab (C., *B.* **18**, 1287); lagert sich beim Erwärmen mit Barytwasser in 1.2.3-Triazolon-(4) (*Hptw.*, Syst. No. 3872) um (C., THOMPSON, *B.* **39**, 4140). Liefert mit Hydrazinhydrat bei 60—70° unter lebhafter NH_3-Entwicklung Azidoessigsäurehydrazid (C., D., B., *B.* **41**, 350). Gibt in Alkohol mit Jod Dijodacetamid (C., *J. pr.* [2] **38**, 423, 435).

Diazoessigsäurenitril, Diazoacetonitril $C_2HN_3 = N\!:\!N\!:\!CH\cdot CN$. *B.* In geringer Menge durch Einw. von salpetriger Säure auf salzsaures Aminoacetonitril (CURTIUS, *B.* **27**, 61; **31**, 2491). — Orangegelbe, leicht bewegliche Flüssigkeit. Riecht, frisch bereitet, ähnlich wie Acetonitril; die Dämpfe reizen die Schleimhäute. Erstarrt nicht bei —18°. Kp_{14-15}: 46,5°. Löslich in Wasser. Mit Ätherdämpfen flüchtig. — Bräunt sich bald an der Luft und verharzt schließlich unter schwacher Entwicklung von HCN; in äther. Lösung gut haltbar. Brennt mit leuchtender Flamme. Wird durch Säuren unter Stickstoffentwicklung zersetzt. Explodiert heftig in Berührung mit CuO. Bildet ein explosives Quecksilbersalz.

Chlor-oximino-acetaldoxim, Oximinoessigsäure-oxyimid-chlorid, Chlorglyoxim $C_2H_3O_2N_2Cl = HO\cdot N\!:\!CH\cdot CCl\!:\!N\cdot OH$.

a) Alkalistabiles Chlorglyoxim, „Chloramphiglyoxim" $C_2H_3O_2N_2Cl$ = $\begin{matrix} HC\text{———}CCl \\ \ddot{} \quad\quad\quad \ddot{} \\ HO\cdot N \;\; HO\cdot N \end{matrix}$ (*S. 605*). Gibt beim Lösen in rauchender Salzsäure Chlorantiglyoxim, beim Einleiten von Chlor in eine verdünnte salzsaure Lösung Dichlorglyoxim (Ergw. Bd. II, S. 242), bei Einw. von Thionylchlorid in absol. Äther Chloroximinoacetonitril (Ergw. Bd. II, S. 241) (HOUBEN, KAUFFMANN, *B.* **46**, 2824). Beim Erhitzen mit Essigsäureanhydrid entsteht Chlor-acetoximino-acetonitril.

b) Säurestabiles Chlorglyoxim, „Chlorantiglyoxim" $C_2H_3O_2N_2Cl$ = $\begin{matrix} HC\text{—}CCl \\ \ddot{} \quad \ddot{} \\ HO\cdot N \;\; N\cdot OH \end{matrix}$ (*S. 606*). *B.* Beim Lösen von Chloramphiglyoxim in rauchender Salzsäure (HOUBEN, KAUFFMANN, *B.* **46**, 2824). Durch Einleiten von Chlorwasserstoff unter Eiskühlung in eine äther. Lösung von Methazonsäure (STEINKOPF, *J. pr.* [2] **81**, 224; ST., JÜRGENS, *J. pr.* [2] **83**, 455, 464). — Gelbliches mikrokrystallines Pulver (aus Toluol). Reizt zum Niesen. F: 161° (H., K.), 173—174° (ST.). Sehr leicht löslich in Wasser, Alkohol, leicht in Äther, Aceton, schwer in kaltem, ziemlich leicht in heißem Benzol, unlöslich in Petroläther (ST.). — Löst sich langsam in rauchender Salzsäure unter Bildung von Oximinoessigsäure (H., K., *B.* **46**, 2825). Liefert mit Chlor und mit Thionylchlorid dieselben Produkte wie Chloramphiglyoxim (ST., J., *J. pr.* [2] **83**, 465, 467; H., K., *B.* **46**, 2822). Gibt mit Anilin in Wasser α-Anilino-α.β-dioximino-äthan (Syst. No. 1652) (ST., *J. pr.* [2] **81**, 225; ST., J., *J. pr.* [2] **83**, 456). — Gibt mit $FeCl_3$ in Wasser oder Alkohol eine braune Färbung (ST., *J. pr.* [2] **81**, 224).

Monoacetat $C_4H_5O_3N_2Cl = CH_3\cdot CO\cdot O\cdot N\!:\!CH\cdot CCl\!:\!N\cdot OH$ oder $HO\cdot N\!:\!CH\cdot CCl\!:\!N\cdot O\cdot CO\cdot CH_3$ (*S. 606*). *B.* Aus Chlorantiglyoxim und Acetanhydrid bei 50—60° (STEINKOPF, *J. pr.* [2] **81**, 225; ST., JÜRGENS, *J. pr.* [2] **83**, 456). — Reizt zum Niesen. Sintert von 130° an; F: 165°. Löslich in Äther, schwer löslich in Wasser, Alkohol, Chloroform, Benzol, unlöslich in Ligroin.

Diacetat $C_6H_7O_4N_2Cl = CH_3\cdot CO\cdot O\cdot N\!:\!CH\cdot CCl\!:\!N\cdot O\cdot CO\cdot CH_3$ (*S. 606*). Zersetzt sich bei der Destillation unter Atmosphärendruck unter Bildung von Chlor-acetoximino-acetonitril (HOUBEN, KAUFFMANN, *B.* **46**, 2830). Beim Einleiten von NH_3 in eine Lösung in Essigester erhält man Aminoglyoxim und dessen O.O-Diacetat (s. u.) (H., K., *B.* **46**, 2825).

Jod-oximino-acetaldoxim, Oximinoessigsäure-oxyimid-jodid, „Jodantiglyoxim" $C_2H_3O_2N_2I = HO\cdot N\!:\!CH\cdot CI\!:\!N\cdot OH$. *B.* Aus Chlorantiglyoxim und NaI in Aceton auf dem Wasserbad (STEINKOPF, JÜRGENS, *J. pr.* [2] **83**, 470). — Krystalle (aus Toluol). F: 136°.

Oximinoacetamidoxim, Isonitroso-acetamidoxim, Oximinoäthenylamidoxim, Aminoglyoxim $C_2H_5O_2N_3 = HO\cdot N\!:\!CH\cdot C(\!:\!N\cdot OH)\cdot NH_2$ (*S. 606*). *B.* Neben dem O.O-Diacetat bei der Einw. von NH_3 auf das Diacetat des Chlorantiglyoxims in Essigester (HOUBEN, KAUFFMANN, *B.* **46**, 2826). Zu den Angaben von STEINKOPF, BOHRMANN (*B.* **40**, 1639) vgl. noch ST., *J. pr.* [2] **81**, 195.

O.N-Diacetat, Acetyloximino-äthenyl-acetylamidoxim $C_6H_9O_4N_3 = CH_3\cdot CO\cdot O\cdot N\!:\!CH\cdot C(\!:\!N\cdot OH)\cdot NH\cdot CO\cdot CH_3$ (*S. 606*). Vgl. auch STEINKOPF, *J. pr.* [2] **81**, 196.

O.O-Diacetat, α.β-Bis-[acetyloximino]-α-amino-äthan $C_6H_9O_4N_3 = CH_3\cdot CO\cdot O\cdot N\!:\!CH\cdot C(\!:\!N\cdot O\cdot CO\cdot CH_3)\cdot NH_2$. *B.* Neben Aminoglyoxim durch Einw. von NH_3 auf das Diacetat des Chlorantiglyoxims in Essigester (HOUBEN, KAUFFMANN, *B.* **46**, 2825). — Nadeln (aus Chloroform). F: 70—72°. Unzersetzt destillierbar.

Nitro-oximino-acetaldoxim, Nitroglyoxim $C_2H_3O_4N_3$ = HO·N:CH·C(NO_2):N·OH. *B.* Aus Glyoxim in Äther durch Einw. von HNO_2-haltiger konz. Salpetersäure (BAMBERGER, SUZUKI, *B.* **45**, 2744) oder von NO_2 (B., S.; vgl. ULPIANI, *G.* **42** I, 255). Aus Methazonsäure und salpetriger Säure (B., S., *B.* **45**, 2755). — Nadeln (aus Wasser, Äther + Gasolin oder Aceton + Chloroform). F: ca. 111° (korr., Zers.). Verpufft heftig bei stärkerem Erhitzen. Leicht löslich in kaltem, sehr leicht in siedendem Wasser mit stark saurer Reaktion unter Zersetzung, in Alkohol bei Zimmertemperatur leicht, bei 0° sehr wenig löslich, sehr wenig löslich in kaltem, etwas leichter in siedendem Benzol; sehr leicht löslich in Äther und Aceton, unlöslich in Chloroform und Petroläther. Schmeckt etwas sauer und brennend. — Zersetzt sich allmählich in wäßr. Lösung. Gibt mit siedendem Wasser Stickstoff, N_2O, NO, CO_2, HCN, Ameisensäure, Oxalsäure, NH_3 und andere Produkte. Gibt mit heißer konz. Salpetersäure Oxalsäure. Gibt mit Alkalien rote Lösungen, die nach einigen Minuten gelb werden, mit Phenol und H_2SO_4 beim Erwärmen und nachherigen Verdünnen mit Wasser eine schwach rosa, beim Alkalisieren grün werdende Lösung, mit $FeCl_3$ in Wasser eine rote, allmählich, besonders beim Erwärmen, zunehmende Färbung (empfindliche Reaktion). — Die Salze zersetzen sich allmählich beim Aufbewahren. — Ammoniumsalz. Scharlachrotes Krystallpulver, leicht löslich in verd. Ammoniak mit roter, bald verblassender Farbe. — Hydrazinsalz $N_2H_4 + C_2H_3O_4N_3$. Hellziegelrot, krystallinisch. F: ca. 95° (korr., Zers.). Leicht löslich in Wasser mit orangeroter, allmählich in Gelb übergehender Farbe; unlöslich in Chloroform, Äther und Aceton, kaum löslich in kaltem, leicht löslich in warmem Alkohol. Verhalten gegen siedendes Aceton: B., S., *B.* **45**, 2751. — $KC_2H_2O_4N_3$. Bräunlich-hellrote Nädelchen (aus absol. Alkohol). Explodiert beim Erhitzen. — $Cu(C_2H_2O_4N_3)_2 + 2H_2O$. Dunkelgrüne, fast schwarze, stahlglänzende Nadeln. Zersetzt sich bei 50—60° im Vakuum. — $AgC_2H_2O_4N_3 + H_2O$. Rote Nadeln. Verpufft beim Erwärmen. Zersetzt sich im Vakuum allmählich bei 50—60°. Beim Kochen mit Wasser entsteht eine fast farblose Lösung, die nach einigen Minuten formaldehydähnlichen Geruch annimmt. — $Pb_2O(C_2H_2O_4N_3)_2$. Dicker gelber Niederschlag.

Diäthoxyessigsäurehydrazid $C_6H_{14}O_3N_2$ = $(C_2H_5·O)_2CH·CO·NH·NH_2$. *B.* Aus Diäthoxyessigsäureäthylester und wasserfreiem Hydrazin in absol. Alkohol (WOHL, MYLO, *B.* **45**, 333). — Haarförmige Krystalle. F: 43—45°. Im Hochvakuum destillierbar. Leicht löslich in Wasser und organischen Mitteln, außer Petroläther.

N.N'-Bis-[diäthoxyacetyl]-hydrazin $C_{12}H_{24}O_6N_2$ = $(C_2H_5·O)_2CH·CO·NH·NH·CO·CH(O·C_2H_5)_2$. *B.* Aus Diäthoxyessigsäurehydrazid beim Erhitzen für sich oder unter Verdünnung mit Diäthoxyessigsäureäthylester, beim Erhitzen mit gelbem Quecksilberoxyd in absol. Alkohol oder mit HBO_2 auf 90—95° (WOHL, MYLO, *B.* **45**, 334). — Nadeln (aus Benzol + Petroläther). F: 67—70°. Leicht löslich in Wasser und organischen Lösungsmitteln außer Petroläther. — $CuC_{12}H_{22}O_6N_2$. Blaugrüner flockiger Niederschlag. — $HgC_{12}H_{22}O_6N_2$. Krystallinischer Niederschlag; zersetzt sich bei ca. 300° in Quecksilber und Bis-[diäthoxyacetyl]-diimid (s. u.). Bei der Einw. von Jod in CS_2 entsteht Bis-[diäthoxyacetyl]-diimid. — Verbindung des Bleisalzes mit Bleiacetat $PbC_{12}H_{22}O_6N_2 + Pb(C_2H_3O_2)_2$. Nadeln (aus Alkohol). — Verbindung des Bleisalzes mit basischem Bleiacetat $PbC_{12}H_{22}O_6N_2 + HO·PbC_2H_3O_2$ + aq. Prismatische Nadeln (aus Wasser).

Bis-[diäthoxyacetyl]-diimid $C_{12}H_{22}O_6N_2$ = $(C_2H_5·O)_2CH·CO·N:N·CO·CH(O·C_2H_5)_2$. *B.* Aus der Quecksilberverbindung des N.N'-Bis-[diäthoxyacetyl]-hydrazins durch Einw. von Jod in CS_2 oder (neben anderen Produkten) durch Erhitzen auf 290—300° im Hochvakuum (WOHL, MYLO, *B.* **45**, 336). — Dickflüssiges Öl von schwachem, etwas süßlichem Geruch. Im Hochvakuum destillierbar. Leicht löslich in organischen Mitteln, schwer in Wasser. — Zersetzt sich beim Erhitzen für sich oder in absol. Alkohol unter Bildung von Orthoameisensäuretriäthylester.

Tris-hydroxymercuri-acetaldehyd $C_2H_4O_4Hg_3$ = OHC·C(Hg·OH)$_3$ *(S. 607)*. Salzsaures Salz, Tris-chlormercuri-acetaldehyd $C_2HOCl_3Hg_3$ = OHC·C(HgCl)$_3$. Ist wahrscheinlich ein Anlagerungsprodukt des Vinylalkohols (vgl. den Artikel Acetylen, Ergw. Bd. I, S. 103) (MANCHOT, *A.* **417**, 102; vgl. M., HAAS, *A.* **399**, 131, 151; BILTZ, REINKOBER, *A.* **404**, 219).

2. Oxocarbonsäuren $C_3H_4O_3$.

1. *1-Oxo-äthan-carbonsäure-(1), α-Oxo-propionsäure, Brenztraubensäure* $C_3H_4O_3$ = $CH_3·CO·CO_2H$ *(S. 608)*. *B. und Darst.* Aus α-Azido-propionsäure beim Kochen mit verd. Schwefelsäure oder konz. Salzsäure (CURTIUS, *B.* **45**, 1072). Entsteht in geringer Menge beim Schütteln einer wäßr. Milchsäure-Lösung mit Palladiumschwarz; in größerer Menge bei gleichzeitiger Anwesenheit von Sauerstoff (WIELAND, *B.* **46**, 3332). Durch Einw. des Sonnenlichts auf eine wäßr. Milchsäure-Lösung bei Gegenwart von Luft (GANASSINI,

C. **1910** I, 729; **1913** I, 387). Aus Milchsäure und Bromwasser im Sonnenlicht (CIUSA, PIERGALLINI, *R. A. L.* [5] **23** I, 821; *G.* **45** I, 59). Aus Milchsäure durch Einw. von Bakterien (MAZÉ, *C.* **1919** I, 960). Aus Weinsäure beim Erhitzen mit Wasser auf 175° (JAMES, JONES, *Soc.* **101**, 1165). Über Entstehung von Brenztraubensäure bei der Vergärung von Glucose oder Invertzucker durch Hefen in Gegenwart von $CaCO_3$ vgl. FERNBACH, SCHOEN, *C. r.* **157**, 1478; **158**, 1719; KERB, *B.* **52**, 1795; v. GRAB, *Bio. Z.* **123**, 73. Über die Rolle der Brenztraubensäure bei der alkoh. Gärung vgl. den Artikel Äthylalkohol (Ergw. Bd. I, S. 146). — Zur *Darstellung* aus Weinsäure durch Destillation mit $KHSO_4$ (ERLENMEYER, *B.* **14**, 320; SIMON, *Bl.* [3] **13**, 335) vgl. WOHL, MAAG, *B.* **43**, 2188; Organic Syntheses **4** [New York 1925], S. 63; durch Destillation mit der gleichen Menge Glykolsäure vgl. J. D. RIEDEL, D.R.P. 281902; *C.* **1915** I, 408; *Frdl.* **12**, 87.

Physikalische Eigenschaften. Ultraviolette Absorption in wäßriger und alkoholischer Lösung: BIELECKI, HENRI, *B.* **47**, 1713; *C. r.* **156**, 1323; **158**, 568, 867. Elektrische Leitfähigkeit wäßr. Lösungen bei 25°: BÖESEKEN, HANSEN, BERTRAM, *R.* **35**, 313. Die Leitfähigkeit konzentrierter Lösungen wird durch Borsäure stark erhöht (Bö., H., BE.; Bö., KALSHOVEN, *R.* **37**, 142). Elektrolytische Dissoziationskonstante k (aus der Leitfähigkeit berechnet) bei 25°: $3{,}2\times10^{-3}$ (Bö., H., BE.).

Chemisches Verhalten. Brenztraubensäure spaltet in wäßr. Lösung bei Einw. von ultraviolettem Licht CO_2 ab (EULER, *H.* **71**, 311; BERTHELÔT, GAUDECHON, *C. r.* **152**, 264). Brenztraubensäure und ihr Kaliumsalz werden in wäßr. Lösung durch Wechselstrom in geringem Maße unter Bildung von CO_2 gespalten (HÄGGLUND, *Bio. Z.* **70**, 169). Bei Einw. von H_2O_2 auf Brenztraubensäure oder deren Salze in verdünnter wäßriger Lösung wird CO_2 entwickelt (PALLADIN, GROMOFF, MONTEVERDE, *Bio. Z.* **62**, 154). Reaktion mit Jod und KOH: NEUBERG, *Bio. Z.* **43**, 500. Quantitative Untersuchungen über die Oxydation mit Permanganat in alkal. Lösung: EVANS, WITZEMANN, *Am. Soc.* **34**, 1099. Brenztraubensäure färbt sich mit Manganioxydhydrat braun (BÖESEKEN, VERKADE, *C.* **1917** I, 849). Beim Einleiten von Chlor in schwach erwärmte Brenztraubensäure entsteht Dichlorbrenztraubensäure (KLIMENKO, Ж. **49**, 291; *C.* **1923** III, 661; vgl. auch SEISSL, *A.* **249**, 298). Bei Einw. von PCl_5 auf Brenztraubensäure entsteht $\alpha.\alpha$-Dichlor-propionsäurechlorid (KL., *B.* **3**, 465; BECKURTS, OTTO, *B.* **11**, 386; vgl. auch KL., Ж. **49**, 291; *C.* **1923** III, 661). Beim Erwärmen mit verd. Sodalösung auf 50° entsteht Essigsäure (FERNBACH, SCHOEN, *C. r.* **158**, 977). Kinetik der Veresterung von Brenztraubensäure mit Methanol bei Gegenwart von HCl: SUDBOROUGH, *Soc.* **101**, 1229. Brenztraubensäure liefert mit 2-Methyl-pentandiol-(2.4) bei 150° eine Verbindung $C_9H_{14}O_3$ (S. 219) (BOUVEAULT, LOCQUIN, *A. ch.* [8] **21**, 413). Gibt mit äquimolekularen Mengen Acetaldehyd und Essigsäureanhydrid bei 100° γ-Acetoxy-α-oxo-n-valeriansäure (WOHL, MAAG, *B.* **43**, 3292). Kondensation mit Butyraldehyd bei Gegenwart von K_2CO_3: SMEDLEY, LUBRZYNSKA, *Biochem. J.* **7**, 371. Brenztraubensäure liefert bei der Kondensation mit Crotonaldehyd in verd. Alkali ein Produkt, das bei der Oxydation mit Ag_2O oder H_2O_2 Sorbinsäure liefert (SM., LU.). Das Natriumsalz kondensiert sich mit dem Sulfomethylat des 5-Phenyl-isoxazols zu 2.5-Dioxo-1.3-dimethyl-4-benzoyl-2.5-dihydro-pyrrol (Syst. No. 3237) (KNUST, MUMM, *B.* **50**, 567).

Biochemisches Verhalten. Brenztraubensäure wird durch ein weit verbreitetes, „Carboxylase" genanntes Enzym unter Entwicklung von CO_2 gespalten; über Verbreitung und Eigenschaften der Carboxylase vgl. C. OPPENHEIMER, Die Fermente und ihre Wirkungen 5. Aufl. [Leipzig 1925/26], S. 1556. Brenztraubensäure gibt unter der Einw. von Fäulnisbakterien Ameisensäure, Essigsäure, Wasserstoff, CO_2 und Spuren von Methan (NEUBERG, *Bio. Z.* **67**, 90). Wird durch einige zuckerspaltende Bakterien (Bact. coli, Bac. typhi mur., Bac. pneum. Friedl. u. a.) unter Entwicklung von CO_2 und Wasserstoff (bis zu 90% der Gesamtgasmenge) zersetzt (KARCZAG, MOĆZÁR, *Bio. Z.* **55**, 80; **70**, 317; K., SCHIFF, *Bio. Z.* **70**, 325); diese Vergärung der Brenztraubensäure erfolgt nur in Gegenwart von Bouillon (K., SCH.; K., *Bio. Z.* **84**, 229). Brenztraubensäure bezw. ihre Salze werden durch Hefe und Hefepräparate zu CO_2 und Acetaldehyd vergoren (NEUBAUER, FROMHERZ, *H.* **70**, 350; NEUBERG, HILDESHEIMER, *Bio. Z.* **31**, 172; NEUBERG, TIR, *Bio. Z.* **32**, 329; N., KARCZAG, *Bio. Z.* **36**, 62, 68, 76; *B.* **44**, 2477). Durch sekundäre Reaktionen entstehen Essigsäure und Alkohol (LEBEDEW, POLONSKI, Ж. **49**, 93, 349; *C.* **1923** III, 1554; **1924** II, 352); die Alkohol-Bildung wird durch Gegenwart von Glycerin bedeutend erhöht (NEUBERG, KERB, *Bio. Z.* **53**, 413; *B.* **46**, 2226). Bei Vergärung von Salzen der Brenztraubensäure wird die Reaktion alkalisch und ein Teil des Acetaldehyds kondensiert (N., KARCZAG, *B.* **44**, 2479; *Bio. Z.* **36**, 69). Nachweis der Bildung von Aldol unter diesen Bedingungen: N., *Bio. Z.* **43**, 491. Über das Mengenverhältnis CO_2: Acetaldehyd vgl. N., KARCZ., *Bio. Z.* **36**, 69; LEB., POL. Auch in Gegenwart von Na_2SO_3 und $CaSO_3$ wird Brenztraubensäure zu CO_2 und Acetaldehyd vergoren; in Gegenwart von $CaSO_3$ lassen sich 50% des theoretisch zu erwartenden Acetaldehyds abfangen (N., REINFURTH, *Bio. Z.* **89**, 413; *B.* **52**, 1702). Freie Brenztraubensäure wird durch besonders gärkräftige Hefen in ca. 1%iger Lösung ebenso rasch wie Glucose vergoren (N., KARCZAG, *B.* **44**, 2477; vgl. a. LEB., POL., Ж. **49**, 350). Im allgemeinen werden aber die Salze besser

vergoren; Vergärung der freien Säure und ihrer Salze durch Hefe in Gegenwart von antiseptischen Mitteln und Puffer-Lösungen: HARDEN, *Biochem. J.* **7**, 214; N., ROSENTHAL, *Bio. Z.* **51**, 132; PALLADIN, GROMOFF, MONTEVERDE, *Bio. Z.* **62**, 140; N., IWANOFF, *Bio. Z.* **67**, 1; N., *Bio. Z.* **71**, 27; N., FÄRBER, *Bio. Z.* **79**, 380; EULER, LÖWENHAMM, *H.* **97**, 284. Zur Vergärung unter verschiedenen Bedingungen vgl. ferner PALLADIN, *Bio. Z.* **60**, 178; P., GR., M., *Bio. Z.* **62**, 137; N., *Bio. Z.* **71**, 1; v. LEBEDEW, *B.* **47**, 667. Vorbehandlung von Unterhefe mit Natriumpyruvinat erhöht die Spaltungsfähigkeit (EU., LÖ., *H.* **97**, 288). Vergärung von Brenztraubensäure in Gegenwart von Zuckern: OPPENHEIMER, *H.* **93**, 235; N., *Bio. Z.* **71**, 76; LEBEDEW, POLONSKI, Ж. **49**, 328. Hemmender Einfluß auf die Hefe-Autolyse: ZALESKI, SCHATALOFF, *Bio. Z.* **69**, 299. Auch durch Weinhefe-Rassen und Kahmhefen wird Brenztraubensäure vergoren (EHRLICH, *Bio. Z.* **36**, 495; NEUBERG, KERB, *Bio. Z.* **47**, 408). Spaltung der Brenztraubensäure und ihrer Salze in CO_2 und Acetaldehyd durch den Schimmelpilz Aspergillus niger, durch Samen von Leguminosen, von Weizen und Mais: ZA., MARX, *Bio. Z.* **47**, 184; **48**, 175; Z., *C.* **1914** I, 1961; durch Kartoffel- und Zuckerrüben-Preßsaft: BODNÁR, *Bio. Z.* **73**, 205. — Brenztraubensäure bildet bei der künstlichen Durchblutung in der überlebenden Leber Acetessigsäure (EMBDEN, OPPENHEIMER, *Bio. Z.* **45**, 191), d-Milchsäure (E., O., *Bio. Z.* **55**, 337) und CO_2 (FREISE, *Bio. Z.* **54**, 488); das Ammoniumsalz liefert bei dem gleichen Verfahren d-Alanin (E., SCHMITZ, *Bio. Z.* **29**, 425; **38**, 399). Über die Zersetzung von Brenztraubensäure durch tierische Organe vgl. TSCHERNORUTZKY, *Bio. Z.* **43**, 486; B. und H. EULER, *H.* **97**, 311; LEVENE, MEYER, *J. biol. Chem.* **17**, 443. — Zum Verhalten im tierischen Organismus vgl. MAYER, *Bio. Z.* **40**, 441; **49**, 486; KARCZAG, *Bio. Z.* **84**, 225; HENSEL, *H.* **93**, 405; RINGER, FRANKEL, JONAS, *J. biol. Chem.* **15**, 145; DAKIN, JANNEY, *J. biol. Chem.* **15**, 177.

Analytisches. Brenztraubensäure gibt, entgegen der Angabe von v. GARZAROLLI-TURNLACKH (*M.* **20**, 478), keine Farbreaktion mit $FeCl_3$ (K. H. MEYER, *B.* **45**, 2852). — Brenztraubensäure kann titrimetrisch bestimmt werden, indem man in essigsaurer Lösung mit überschüssigem Phenylhydrazin fällt, das Filtrat bei Zimmertemperatur mit FEHLINGscher Lösung versetzt, das abgeschiedene Cu_2O in $Fe_2(SO_4)_3$ löst und die erhaltene Lösung mit $KMnO_4$ titriert (MAC LEAN, *Biochem. J.* **7**, 611). — Das Phenylhydrazon $C_9H_{10}O_2N_2$ schmilzt bei 192° (CURTIUS, *B.* **45**, 1072), das p-Nitro-phenylhydrazon $C_9H_9O_4N_3$ bei 219—220° (FERNBACH, SCHOEN, *C. r.* **158**, 1720).

Verbindung $C_9H_{14}O_3$. *B.* Aus 2-Methyl-pentandiol-(2.4) und Brenztraubensäure bei 150° (BOUVEAULT, LOCQUIN, *A. ch.* [8] **21**, 413). — Nadeln (aus Ligroin). F: 66°. Kp_{17}: 125—130°.

Brenztraubensäurehydrazon $C_3H_6O_2N_2 = CH_3\cdot C(:N\cdot NH_2)\cdot CO_2H$. Diese Konstitution wird der Hydrazipropionsäure $\begin{matrix}HN\\ |\\ HN\end{matrix}\!\!>C(CH_3)\cdot CO_2H$ (*Hptw.*, Syst. No. 3641) auf Grund der Formulierung der Diazoessigsäure (S. 209) zuerteilt (DARAPSKY, *J. pr.* [2] **96**, 258). — *B.* Das Hydrazinsalz entsteht aus Brenztraubensäure und Hydrazinhydrat in alkoh. Lösung (CURTIUS, LANG, *J. pr.* [2] **44**, 555; D., *J. pr.* [2] **96**, 273). — $C_3H_6O_2N_2 + N_2H_4$. Krystalle. F: 115—117° (C., L.), 113—115° (D.). Liefert durch Reduktion mit Natriumamalgam α-Hydrazino-propionsäure (D.).

Brenztraubensäuresemicarbazon $C_4H_7O_3N_3 = H_2N\cdot CO\cdot NH\cdot N:C(CH_3)\cdot CO_2H$. *B.* Aus Brenztraubensäure und Semicarbazidhydrochlorid (BACKER, *R.* **31**, 27). — Nadeln (aus Wasser). F: ca. 200° (Zers.) (BA.). — Ist beständig gegen heiße konz. Salzsäure (BOUGAULT, *A. ch.* [9] **5**, 321; *C.* **1916** II, 742). Wird durch Jod in Sodalösung zu Jodoform oxydiert (BOU., *C. r.* **163**, 238). — $KC_4H_6O_3N_3 + H_2O$. Nadeln (aus verd. Alkohol) (BA.). — $Ba(C_4H_6O_3N_3)_2 + 3H_2O$. Nadeln (aus Wasser) (BA.).

α.α-Dimethoxy-propionsäuremethylester, Brenztraubensäure-methylester-dimethylacetal $C_6H_{12}O_4 = CH_3\cdot C(O\cdot CH_3)_2\cdot CO_2\cdot CH_3$. Kp_{16}: 66,0—66,5° (v. AUWERS, *B.* **44**, 3522). $D_4^{17,6}$: 1,0678. $n_\alpha^{17,6}$: 1,41035; $n_D^{17,6}$: 1,412; $n_\beta^{17,6}$: 1,41721; $n_\gamma^{17,6}$: 1,42130.

Brenztraubensäureäthylester $C_5H_8O_3 = CH_3\cdot CO\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ *(S. 616)*. Kp_{17}: 55°; $D_4^{15,6}$: 1,0596; $n_\alpha^{15,6}$: 1,40606; $n_D^{15,6}$: 1,408; $n_\beta^{15,6}$: 1,41361; $n_\gamma^{15,6}$: 1,41825 (v. AUWERS, *B.* **44**, 3532). Ultraviolette Absorption in wäßriger und alkoholischer Lösung: BIELECKI, HENRI, *C. r.* **158**, 567, 867; *B.* **47**, 1713; HENDERSON, HENDERSON, HEILBRON, *B.* **47**, 882. — Kinetik der Verseifung durch Wasser und durch verd. Salzsäure bei 15°: SUDBOROUGH, *Soc.* **101**, 1236; durch verd. Salzsäure bei 25°: PALOMAA, *C.* **1913** II, 1956. — Brenztraubensäureäthylester geht unter dem Einfluß von $^1/_2$ Mol Natriumäthylat, $^1/_2$ Mol Diäthylamin oder einer geringen Menge konz. Schwefelsäure in 4.5-Dioxo-2-methyl-tetrahydrofuran-carbonsäure-(2)-äthylester über (GAULT, *C. r.* **153**, 109). Das bei der Einw. von HCl auf Brenztraubensäureäthylester entstehende Produkt ist nicht 2-Methyl-penten-(2)-on-(4)-disäurediäthylester (GENVRESSE, *Bl.* [3] **9**, 378), sondern 4-Äthoxy-5-oxo-2-methyl-2.5-dihydro-furan-carbonsäure-(2)-äthylester (GAULT,

C. r. 154, 440); in größerer Menge entsteht diese Verbindung bei Einw. von alkoh. Salzsäure auf Brenztraubensäureester, neben 4.5-Dioxo-2-methyl-tetrahydrofuran-carbonsäure-(2)-äthylester, α.α-Diäthoxy-propionsäure-äthylester und einer geringen Menge α-Chlor-α′-oxo-α-methyl-glutarsäure-diäthylester (?) (GAULT, *C. r.* 154, 440; 157, 136). Gibt mit Thiodiglykolsäurediäthylester und Natriummethylat in Methanol 4-Oxy-3-methyl-thiophen-dicarbonsäure-(2.5)-monoäthylester-(5) (HINSBERG, *B.* 43, 904).

α.α-Diäthoxy-propionsäureäthylester, Brenztraubensäure-äthylester-diäthylacetal $C_9H_{18}O_4 = CH_3\cdot C(O\cdot C_2H_5)_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ *(S. 617).* Kp_{14}: 81,5—82,5° (v. AUWERS, *B.* 44, 3523). $D_4^{19,9}$: 0,9783. $n_\alpha^{17,1}$: 1,41314; $n_D^{17,1}$: 1,415; $n_\beta^{17,1}$: 1,42001; $n_\gamma^{17,1}$: 1,42419.

α-Oximino-propionsäureäthylester, α-Isonitroso-propionsäureäthylester, Brenztraubensäure-äthylester-oxim $C_5H_9O_3N = CH_3\cdot C(:N\cdot OH)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ *(S. 617). B.* Aus α-Nitroso-propionsäureäthylester durch Schütteln mit Wasser, sehr verd. Essigsäure, Natronlauge oder $NaHCO_3$-Lösung; Umlagerung tritt auch ein in Benzol bei Zimmertemperatur, schneller beim Erwärmen (SCHMIDT, DIETERLE, *A.* 377, 59, 63). Aus Methyl-benzoyl-essigsäureäthylester beim Einleiten von nitrosen Gasen (SCH., D., *A.* 377, 69). In sehr geringer Menge aus Nitroso- oder Oximino-bernsteinsäurediäthylester bei Einw. von 1 n-Natronlauge (SCH., D., *A.* 377, 42, 44). — F: 95°. Sublimiert bei Wasserbadtemperatur.

Brenztraubensäureester des tert.-Butylcarbinols $C_8H_{14}O_3 = CH_3\cdot CO\cdot CO_2\cdot CH_2\cdot C(CH_3)_3$. *B.* Beim Kochen von Brenztraubensäure mit tert.-Butylcarbinol (RICHARD, *A. ch.* [8] 21, 340). — Kp_{23}: 78—80°.

Semicarbazon $C_9H_{17}O_3N_3 = H_2N\cdot CO\cdot NH\cdot N:C(CH_3)\cdot CO_2\cdot CH_2\cdot C(CH_3)_3$ *(S. 618).* Krystalle (aus Ligroin + Äther). F: 166° (RICHARD, *A. ch.* [8] 21, 340).

Brenztraubensäureester des Methyl-tert.-butyl-carbinols $C_9H_{16}O_3 = CH_3\cdot CO\cdot CO_2\cdot CH(CH_3)\cdot C(CH_3)_3$. *B.* Beim Kochen von Brenztraubensäure mit Pinakolinalkohol (RICHARD, *A. ch.* [8] 21, 350). — Kp_{17}: 78—80°.

Semicarbazon $C_{10}H_{19}O_3N_3 = H_2N\cdot CO\cdot NH\cdot N:C(CH_3)\cdot CO_2\cdot CH(CH_3)\cdot C(CH_3)_3$. Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 175° (RICHARD, *A. ch.* [8] 21, 350).

Brenztraubensäureester des Diisobutylcarbinols $C_{12}H_{22}O_3 = CH_3\cdot CO\cdot CO_2\cdot CH[CH_2\cdot CH(CH_3)_2]_2$. *B.* Durch 3—4-stdg. Erhitzen von Diisobutylcarbinol mit Brenztraubensäure auf 140—150° (FREYLON, *A. ch.* [8] 19, 574 Anm.). — Kp_{18}: 118—120°.

Semicarbazon $C_{13}H_{25}O_3N_3 = H_2N\cdot CO\cdot NH\cdot N:C(CH_3)\cdot CO_2\cdot CH[CH_2\cdot CH(CH_3)_2]_2$. Krystalle (aus Alkohol + Ligroin). F: 114—115° (FREYLON, *A. ch.* [8] 19, 574 Anm.). — Löslich in Alkohol, unlöslich in Ligroin.

Brenztraubensäureester des β.β-Diisobutyl-äthylalkohols $C_{13}H_{24}O_3 = CH_3\cdot CO\cdot CO_2\cdot CH_2\cdot CH[CH_2\cdot CH(CH_3)_2]_2$. *B.* Aus Brenztraubensäure und β.β-Diisobutyl-äthylalkohol (FREYLON, *A. ch.* [8] 20, 76). — Kp_{24}: 135—140°.

Semicarbazon $C_{14}H_{27}O_3N_3 = H_2N\cdot CO\cdot NH\cdot N:C(CH_3)\cdot CO_2\cdot CH_2\cdot CH[CH_2\cdot CH(CH_3)_2]_2$. Weißes Pulver (aus Benzol). F: 159—160° (FREYLON, *A. ch.* [8] 20, 76).

Brenztraubensäureester des β.β-Diisobutyl-isopropylalkohols $C_{14}H_{26}O_3 = CH_3\cdot CO\cdot CO_2\cdot CH(CH_3)\cdot CH[CH_2\cdot CH(CH_3)_2]_2$. *B.* Aus Brenztraubensäure und β.β-Diisobutyl-isopropylalkohol beim Erhitzen (FREYLON, *A. ch.* [8] 20, 98). — Kp_{12}: 125—130°.

Semicarbazon $C_{15}H_{29}O_3N_3 = H_2N\cdot CO\cdot NH\cdot N:C(CH_3)\cdot CO_2\cdot CH(CH_3)\cdot CH[CH_2\cdot CH(CH_3)_2]_2$. Krystallpulver (aus Alkohol). F: 128—129° (FREYLON, *A. ch.* [8] 20, 98). — Unlöslich in Wasser und Ligroin, schwer löslich in kaltem, leicht in heißem Alkohol.

Brenztraubensäurecetylester $C_{19}H_{36}O_3 = CH_3\cdot CO\cdot CO_2\cdot CH_2\cdot [CH_2]_{14}\cdot CH_3$. *B.* Aus Brenztraubensäure und Cetylalkohol bei längerem Schütteln in der Kälte (WILLSTÄTTER, MAYER, HÜNI, *A.* 378, 98). — F: 26,5—27,5°.

Semicarbazon $C_{20}H_{39}O_3N_3 = H_2N\cdot CO\cdot NH\cdot N:C(CH_3)\cdot CO_2\cdot CH_2\cdot [CH_2]_{14}\cdot CH_3$. Krystalle (aus Essigester). F: 140—141° (WILLSTÄTTER, MAYER, HÜNI, *A.* 378, 98). Löslich in heißem Alkohol; schwer löslich in kaltem Alkohol.

Brenztraubensäureester des Phytanols $C_{23}H_{44}O_3 = CH_3\cdot CO\cdot CO_2\cdot C_{20}H_{41}$. *B.* Durch Schütteln von Phytanol mit der fünffachen Menge Brenztraubensäure in der Kälte (WILLSTÄTTER, MAYER, HÜNI, *A.* 378, 97). — Öl. Kp_{10}: 219—220°.

Semicarbazon $C_{24}H_{47}O_3N_3 = H_2N\cdot CO\cdot NH\cdot N:C(CH_3)\cdot CO_2\cdot C_{20}H_{41}$. Wachsartige Nadeln (aus heißem Methanol). F: 88—91° (WILLSTÄTTER, MAYER, HÜNI, *A.* 378, 98). Schwer löslich in Petroläther.

Brenztraubensäure-dihydrogeranylester-semicarbazon $C_{14}H_{25}O_3N_3 = H_2N\cdot CO\cdot NH\cdot N:C(CH_3)\cdot CO_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)\cdot [CH_2]_3\cdot C(CH_3):CH_2$ oder $H_2N\cdot CO\cdot NH\cdot N:C(CH_3)\cdot CO_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH:C(CH_3)_2$. F: 112—113° (PAAL, D.R.P. 298193; *C.* 1917 II, 145; *Frdl.* 13, 627).

Brenztraubensäureester des β-Geranyl-äthylalkohols $C_{15}H_{24}O_3 = CH_3 \cdot CO \cdot CO_2 \cdot [CH_2]_3 \cdot CH:C(CH_3) \cdot [CH_2]_2 \cdot C(CH_3):CH_2$ oder $CH_3 \cdot CO \cdot CO_2 \cdot [CH_2]_3 \cdot CH:C(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH:C(CH_3)_2$. *B.* Aus β-Geranyl-äthylalkohol und Brenztraubensäure bei 120° (DUPONT, LABAUNE, *C.* 1911 II, 138). — Kp_6: 135°.

Semicarbazon $C_{16}H_{27}O_3N_3 = H_2N \cdot CO \cdot NH \cdot N:C(CH_3) \cdot CO_2 \cdot C_{12}H_{21}$. F: 103° (DUPONT, LABAUNE, *C.* 1911 II, 138).

Brenztraubensäurenitril, Acetylcyanid $C_3H_3ON = CH_3 \cdot CO \cdot CN$ *(S. 620)*. *B.* Durch Kochen von Isonitrosoaceton mit P_2O_5 in CS_2 und nachfolgende Destillation (SCHOLL, *M.* 39, 240). Das Phenylhydrazon entsteht durch Einw. von Benzoldiazoniumchlorid und Natriumacetat auf die Kaliumverbindung des α-Oxo-β-cyan-buttersäureäthylesters (WISLICENUS, SILBERSTEIN, *B.* 43, 1835) oder durch Einw. von Benzoldiazoniumchlorid auf α-Cyan-propionsäuremethylester in alkal. Lösung (FAVREL, *C. r.* 132, 983; *Bl.* [3] 27, 194). — Phenylhydrazon $C_9H_9N_3$. F: 150—151° (W., S.).

β.β-Dichlor-α-oxo-propionsäure, Dichlorbrenztraubensäure $C_3H_2O_3Cl_2 = CHCl_2 \cdot CO \cdot CO_2H$ *(S. 622)*. *B.* Aus Brenztraubensäure und trocknem Chlor bei schwachem Erwärmen (KLIMENKO, Ж. 49, 291; *C.* 1923 III, 661). Der Äthylester entsteht aus β.β.β-Trichlor-milchsäureäthylester und Triäthylamin in Alkohol auf dem Wasserbad (KÖTZ, OTTO, *J. pr.* [2] 88, 547, 550). — Nadeln (aus Wasser) mit 1 H_2O. F: 115—116° (KL.), 119° (K., O.). Sublimiert schon unterhalb 80° (KL.). Kp: 215—220° (K., O.). — Liefert beim Erhitzen mit Wasser Dichloracetaldehyd (K., O.).

Äthylester, β.β-Dichlor-α-oxo-propionsäureäthylester $C_5H_6O_3Cl_2 = CHCl_2 \cdot CO \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Aus Dichlorbrenztraubensäure und Alkohol beim Einleiten von HCl (KLIMENKO, Ж. 49, 292; *C.* 1923 III, 661). Vgl. a. den Artikel Dichlorbrenztraubensäure. — Flüssigkeit. Nimmt aus der Luft begierig Wasser auf (KÖTZ, OTTO, *J. pr.* [2] 88, 548). Kp_{12}: ca. 115° (K., O.). Ist löslich in Wasser und reagiert sauer (KL.). — Liefert mit Benzylamin das Benzylimid des Dichlorbrenztraubensäurebenzylamids (K., O.).

β.β-Dichlor-α-oxo-propionsäurenitril, Dichloracetylcyanid $C_3HONCl_2 = CHCl_2 \cdot CO \cdot CN$ *(S. 623)*. *B.* Aus Dichloracetylchlorid und AgCN bei 110° (KÖTZ, OTTO, *J. pr.* [2] 88, 544). — Flüssigkeit. Kp_{12}: 111—113°. Kryoskopisches Verhalten in Benzol: K., O. — Zersetzt sich mit Wasser schon in der Kälte unter Bildung von HCN und Dichloressigsäure, mit Alkohol unter Bildung von HCN und Dichloressigester.

β.β-Dichlor-α-carbäthoxyamino-acrylsäurenitril bezw. β.β-Dichlor-α-carbäthoxyimino-propionsäurenitril $C_6H_6O_2N_2Cl_2 = CCl_2:C(CN) \cdot NH \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ bezw. $CHCl_2 \cdot C(CN):N \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ *(S. 623)*. Gibt mit Ozon in Chloroform Phosgen und eine Verbindung, die bei der Verseifung Oxalsäure liefert (DIELS, GUKASSIANZ, *B.* 43, 3316). Beim Erwärmen mit konz. Salpetersäure entstehen Dichlordinitromethan und Oxalsäure. Gibt mit Natriummethylat β.β.β-Trimethoxy-α-carbäthoxyamino-propionsäurenitril. Liefert mit Äthylamin in Äther β.β-Bis-äthylamino-α-carbäthoxyamino-acrylsäurenitril (Syst. No. 377), analog mit Anilin β.β-Dianilino-α-carbäthoxyamino-acrylsäurenitril (Syst. No. 1663). Bei nacheinanderfolgender Umsetzung mit Piperidin und konz. Salzsäure entsteht N-[Carbäthoxyamino-cyan-acetyl]-piperidin $C_5H_{10}N \cdot CO \cdot CH(CN) \cdot NH \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$.

2. *2-Oxo-äthan-carbonsäure-(1), β-Oxo-propionsäure, Malonaldehydsäure, Formylessigsäure* bezw. *2-Oxy-äthen-carbonsäure-(1), β-Oxy-acrylsäure* $C_3H_4O_3 = OHC \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ bezw. $HO \cdot CH:CH \cdot CO_2H$.

Formylessigsäureäthylester bezw. β-Oxy-acrylsäureäthylester $C_5H_8O_3 = OHC \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ bezw. $HO \cdot CH:CH \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ *(S. 627)*. Zur Konstitution vgl. BÜLOW, ENGLER, *B.* 51, 1248. — Die Natriumverbindung gibt mit Cyanessigester in Alkohol auf dem Wasserbad den Tetraäthylester der 1.3-Dicyan-cyclobutan-dicarbonsäure-(1.3)-diessigsäure-(2.4) (VERKADE, *Akad. Amsterdam Versl.* 27, 1132)[1].

Formylessigsäureamid $C_3H_5O_2N = OHC \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH_2$ *(S. 628)*. Entsteht nicht bei der von LANGHELD (*B.* 42, 2370) angegebenen Reaktion; das Reaktionsprodukt gibt vielmehr mit Phenylhydrazin das Phenylosazon des Mesoxalaldehydsäureamids (DAKIN, *Biochem. J.* 11, 82, 88).

Formyl-chloressigsäureäthylester bezw. Oxymethylen-chloressigsäureäthylester $C_5H_7O_3Cl = OHC \cdot CHCl \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ bezw. $HO \cdot CH:CCl \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$.

a) **Flüssige Form** $HO \cdot CH:CCl \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Beim Hinzufügen eines Gemisches von Ameisensäureäthylester und Chloressigsäureäthylester zu einer Lösung von Kaliumäthylat in Alkohol-Äther-Gemisch; Ausbeute 75% der Theorie (WISLICENUS, *B.* 43, 3530).

---

[1] Vgl. dazu die nach dem Literatur-Schlußtermin des Ergänzungswerkes [1. I. 1920] publizierte Arbeit von INGOLD, PERREN, THORPE (*Soc.* 121, 1769).

Entsteht auch aus der Ketoform beim Schmelzen (W.). — Öl. — Geht beim Destillieren im Vakuum in die Ketoform über. Gibt mit $FeCl_3$ eine intensiv violette Färbung.

b) Feste Form $OHC\cdot CHCl\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus der Enolform bei wiederholtem Destillieren im Vakuum (WISLICENUS, *B.* **43**, 3530). — Blättchen (aus Benzol). F: ca. 88—90°. Sehr leicht löslich in Alkohol und Äther, schwer in Petroläther. — Die alkoh. Lösung gibt mit $FeCl_3$ nur eine sehr schwache Rotviolettfärbung. Liefert mit Phenylhydrazin Mesoxalaldehydsäure-äthylester-phenylosazon.

3. Oxocarbonsäuren $C_4H_6O_3$.

1. ***1-Oxo-propan-carbonsäure-(1), a-Keto-buttersäure, a-Oxo-buttersäure, Propionylameisensäure*** $C_4H_6O_3 = CH_3\cdot CH_2\cdot CO\cdot CO_2H$ *(S. 629).* *B.* Beim Erhitzen von Äthylazidomalonsäurediäthylester mit überschüssiger konz. Kalilauge (FORSTER, MÜLLER, *Soc.* **97**, 133). Aus α-Oxo-β-cyan-buttersäureäthylester durch Kochen mit 25%iger Schwefelsäure (WISLICENUS, SILBERSTEIN, *B.* **43**, 1830). — Das Ammoniumsalz liefert bei Durchblutung der isolierten Leber optisch-aktive α-Amino-buttersäure (KONDO, *Bio. Z.* **38**, 408). α-Ketobuttersäure gibt bei Einw. von Fäulnisbakterien Wasserstoff, CO_2, Propionsäure und eine geringe Menge Ameisensäure (NEUBERG, *Bio. Z.* **67**, 123). Wird durch verschiedene Hefen und Hefepräparate unter Bildung von CO_2, Propylalkohol und einer geringen Menge Propionaldehyd vergoren (NEUBERG, KERB, *Bio. Z.* **47**, 414; **61**, 185). — $KC_4H_5O_3$. Krystalle (F., M.). — $AgC_4H_5O_3$. Ist nicht sehr lichtempfindlich (N., K., *Bio. Z.* **47**, 417). — Phenylhydrazon $C_{10}H_{12}O_2N_2$. F: 148,5° (F., M., *Soc.* **97**, 134), 151—152° (W., S., *B.* **43**, 1830).

[α-Oximino-butyryl]-glykolsäure $C_6H_9O_5N = CH_3\cdot CH_2\cdot C(:N\cdot OH)\cdot CO\cdot O\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Aus α-Äthyl-tetronsäure (Syst. No. 2475) und einer konzentrierten, wäßrigen $NaNO_2$-Lösung (WOLFF, *A.* **399**, 313). — Nadeln mit 1 H_2O (aus Wasser). F: 171°. Ziemlich leicht löslich in Alkohol, Äther und heißem Wasser; löslich in konz. Salpetersäure mit blauer Farbe. — Gibt mit heißer Sodalösung α-Oximino-buttersäure, mit wäßr. Ammoniak α-Oximino-buttersäureamid.

γ-Brom-α-oximino-buttersäureäthylester $C_6H_{10}O_3NBr = CH_2Br\cdot CH_2\cdot C(:N\cdot OH)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus γ-Brom-α-acetyl-buttersäureäthylester und Nitrosylschwefelsäure in konz. Schwefelsäure bei 20—25° (KLETZ, LAPWORTH, *Soc.* **107**, 1258). — Nadeln (aus Petroläther). F: 49—50°. — Bei Einw. von starker Kalilauge entsteht α-Oximino-butyrolacton vom Schmelzpunkt 109°.

2. ***2-Oxo-propan-carbonsäure-(1), β-Oxo-buttersäure, β-Keto-buttersäure, Acetessigsäure*** bezw. ***2-Oxy-propen-(1)-carbonsäure-(1), β-Oxy-crotonsäure*** $C_4H_6O_3 = CH_3\cdot CO\cdot CH_2\cdot CO_2H$ bezw. $CH_3\cdot C(OH):CH\cdot CO_2H$ *(S. 630).* *V.* Über das Vorkommen im diabetischen Organismus vgl. E. ABDERHALDEN, Lehrbuch der physiologischen Chemie, 5. Aufl. Bd. I [Berlin-Wien 1923], S. 189; O. FÜRTH, Lehrbuch der physiologischen und pathologischen Chemie, Bd. II [Leipzig 1928], S. 385; C. v. NOORDEN u. S. ISAAC, Die Zuckerkrankheit, 8. Aufl. [Berlin 1927], S. 188; H. G. WELLS, Chemical Pathology, 5. Aufl. [Philadelphia-London 1925], S. 637; ferner z. B. RINGER, JONAS, *J. biol. Chem.* **14**, 44; R., FRANKEL, J., *J. biol. Chem.* **14**, 529; MARRIOTT, *J. biol. Chem.* **18**, 515; KENNAWAY, *Biochem. J.* **8**, 355; **12**, 120; KERTESS, *H.* **106**, 258. — *B.* Beim Schütteln von Cyclobutandion-(1.3) mit Wasser (CHICK, WILSMORE, *Soc.* **93**, 947). Über Bildung von Acetessigsäure bei der Durchblutung der überlebenden Leber und ihre Beeinflussung durch Zusatz verschiedener Substanzen vgl. EMBDEN, WIRTH, *Bio. Z.* **27**, 1; E., OPPENHEIMER, *Bio. Z.* **45**, 193; E., LOEB, *H.* **88**, 246; WIRTH, *Bio. Z.* **27**, 20; **33**, 49; SACHS, *Bio. Z.* **27**, 27; GRIESBACH, *Bio. Z.* **27**, 34; SCHMITZ, *Bio. Z.* **28**, 119; WAKEMAN, DAKIN, *J. biol. Chem.* **9**, 148; D., WA., *J. biol. Chem.* **10**, 500; MASUDA, *Bio. Z.* **45**, 148; OHTA, *Bio. Z.* **45**, 168; LOEB, *Bio. Z.* **47**, 121; *H.* **93**, 270; FRIEDMANN, *Bio. Z.* **55**, 440; MOCHIZUKI, *Bio. Z.* **55**, 448; HENSEL, RIESSER, *H.* **88**, 40; HONJIO, *Bio. Z.* **61**, 286, 292; IWAMURA, *Bio. Z.* **61**, 302. — Acetessigsäure geht im tierischen Organismus oder unter der Einw. von tierischem Organbrei in l-β-Oxy-buttersäure über (DAKIN, *C.* **1910** II, 327; *J. biol. Chem.* **8**, 102; WAKEMAN, DAKIN, *J. biol. Chem.* **8**, 105; FRIEDMANN, MAASE, *Bio. Z.* **27**, 474; v. LAGERMARK, *Bio. Z.* **55**, 458; MARRIOTT, *J. biol. Chem.* **18**, 241; WILDER, *J. biol. Chem.* **31**, 59). Wird im Organismus vermutlich auch zu Essigsäure abgebaut, denn beim gleichzeitigen Einspritzen von p-Amino-benzoesäure und Acetessigester wird im Harn mehr p-Acetylamino-benzoesäure ausgeschieden als in Abwesenheit von Acetessigester (HENSEL, *H.* **93**, 406). Einfluß von Acetessigsäure auf die Zuckerausscheidung phlorrhizinvergifteter Kaninchen: GEELMUYDEN, *H.* **73**, 176. Über den Abbau im Organismus vgl. ferner A. MAGNUS-LEVY in C. OPPENHEIMER, Handbuch der Biochemie des Menschen und der Tiere, 2. Aufl. Bd. VIII [Jena 1925], S. 464. — Literatur über Nachweis und Bestimmung (auch im Harn neben

Aceton und l-β-Oxy-buttersäure): G. EMBDEN, E. SCHMITZ in E. ABDERHALDEN, Handbuch der biologischen Arbeitsmethoden, Abt. IV, Teil 5 [Berlin-Wien 1924], S. 187; ROSENTHALER, Der Nachweis organischer Verbindungen, 2. Aufl. [Stuttgart 1923], S. 390; F. HOPPE-SEYLER, H. THIERFELDER, Physiologisch- und pathologisch-chemische Analyse, 9. Aufl. [Berlin 1924], S. 738. Acetessigsäure erzeugt mit Nitroprussidnatrium und Äthylendiamin eine viel stärkere Färbung als Aceton (LENK, HAHN, *C.* **1917** I, 699). Nachweis und colorimetrische Bestimmung mit Nitroprussidnatrium in alkal. Lösung: DENIGÈS, *Bl.* [3] **15**, 1063; *C.* **1918** I, 1073; mit $FeCl_3$ oder mit Nitroprussidnatrium und Äthylendiamin: LENK, HAHN, SCHALL, *C.* **1919** II, 476; IV, 562; mit $FeCl_3$: MAYER, *C.* **1919** IV, 211. Bestimmung neben Aceton im Harn: Zur Bestimmung des präformierten Acetons destilliert man 10 cm^3 Harn mit 200 cm^3 2,5%iger $KMnO_4$-Lösung und 1 cm^3 Eisessig 20 Minuten lang, verdünnt das in Wasser aufgefangene Destillat auf ca. 300 cm^3, versetzt mit 20 cm^3 25%iger Natronlauge und 10 cm^3 3%igem Wasserstoffsuperoxyd und destilliert erneut vorsichtig; im Destillat wird das Aceton jodometrisch bestimmt. Zur Bestimmung des „Gesamt-Acetons" (Aceton + Acetessigsäure) destilliert man 10 cm^3 Harn mit 300 cm^3 Wasser und 0,5 cm^3 Eisessig 20 Minuten lang und bestimmt das Aceton im Destillat jodometrisch (ENGFELDT, *H.* **100**, 110; vgl. a. LENK, *Bio. Z.* **78**, 224). Über die Überführung in Aceton und Bestimmung als solches vgl. ferner FOLIN, DENIS, *J. biol. Chem.* **18**, 267; MARRIOTT, *J. biol. Chem.* **18**, 509; VAN SLYKE, *J. biol. Chem.* **32**, 457; VAN S., FITZ, *J. biol. Chem.* **32**, 495; **39**, 23; KENNAWAY, *Biochem. J.* **8**, 238. Vgl. a. Ergw. Bd. I, S. 342.

Funktionelle Derivate der Acetessigsäure.

Acetessigsäuremethylester $C_5H_8O_3 = CH_3\cdot CO\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot CH_3$ *(S. 632).* Der flüssige Ester enthält zufolge der Bromtitration (s. u. bei Acetessigester) ca. 5%, die 1%ige Lösung in absol. Alkohol ca. 12,5% Enol (K. H. MEYER, *B.* **45**, 2852; vgl. *A.* **380**, 241). — *B.* Durch Einw. von Natriummethylat in Methanol auf Cyclobutandion-(1.3) (SCHROETER, *B.* **49**, 2741). Aus 130 g Acetessigsäureäthylester durch Einw. einer Lösung von 23 g Natrium in 300 cm^3 Methanol (KOMNENOS, *M.* **31**, 687). — $Kp_{759,5}$: 168,9—169,9° (nicht ohne Zersetzung); Kp_{12}: 73—74° (BRÜHL, *J. pr.* [2] **50**, 127); Kp_{28}: 80,5° (GUINCHANT, *A. ch.* [9] **9**, 83). $D_4^{20,6}$: 1,0755; $n_\alpha^{20,5}$: 1,41616; $n_D^{20,5}$: 1,418; $n_\beta^{20,5}$: 1,42418; $n_\gamma^{20,5}$: 1,42906 (v. AUWERS, *B.* **46**, 507). Verbrennungswärme bei konstantem Volumen: 5118 cal/g (G., *A. ch.* [9] **10**, 63). Quantitative Bestimmung der ultravioletten Absorption in alkoh. Lösung: BIELECKI, HENRI, *C. r.* **156**, 1323; **158**, 867. Elektrische Leitfähigkeit der wäßr. Lösung: G., *A. ch.* [9] **9**, 140. — Acetessigsäuremethylester liefert bei aufeinanderfolgender Einw. von Natriumnitrat und Essigsäure, Schwefelsäure und Zinkspänen und von Nitritlösung α-Diazo-acetessigsäuremethylester (Syst. No. 287), daneben entsteht eine in Äther unlösliche und eine aus Äther in Nadeln (F: 145°) krystallisierende Substanz (SCHROETER, *B.* **49**, 2738). Einw. von Phenyljodidchlorid: SACHS, *M.* **34**, 1410. Acetessigsäuremethylester geht durch Einw. von Natriumäthylat in Alkohol in Acetessigsäureäthylester über (KOMNENOS, *M.* **31**, 689). Liefert mit dem Methoxymethyläther des β-Oxy-α-methyl-crotonsäuremethylesters in Gegenwart von Essigsäureanhydrid und $ZnCl_2$ eine Verbindung $C_{11}H_{14}O_5$ (s. u.) (LAPWORTH, MELLOR, *Soc.* **107**, 1280).

Verbindung $C_{11}H_{14}O_5$. *B.* Aus dem Methoxymethyläther des β-Oxy-α-methyl-crotonsäuremethylesters und Acetessigsäuremethylester in Gegenwart von Acetanhydrid und $ZnCl_2$ (LAPWORTH, MELLOR, *Soc.* **107**, 1280). — Krystalle (aus Petroläther). F: 88—88,5°. Kp_{18}: 180—190°. Im Vakuum über H_2SO_4 beständig, verwandelt sich an der Luft in eine zähe Masse.

Acetessigsäure-methylester-semicarbazon $C_6H_{11}O_3N_3 = CH_3\cdot C(:N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2)\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot CH_3$. Krystalle (aus Methanol). F: 151—152° (STAUDINGER, BECKER, *B.* **50**, 1021).

Acetessigsäureäthylester, Acetessigester $C_6H_{10}O_3 = CH_3\cdot CO\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ *(S. 632). Keto-Enol-Gleichgewicht.* Der Gehalt des flüssigen Acetessigesters („Gleichgewichtsesters", s. S. 224) an Enolform beträgt 7,4% (ermittelt durch Auflösen in auf —7° abgekühltem Alkohol, Zusatz von titrierter alkoh. Bromlösung, Entfärbung der Lösung mit β-Naphthol und Titration des vom Enol angelagerten Broms mit KI und $Na_2S_2O_3$) (K. H. MEYER, KAPPELMEIER, *B.* **44**, 2720; vgl. K. H. M., *A.* **380**, 222) bezw. ca. 7% (ermittelt durch Interpolation aus den Brechungsindices von Ketoform, Enolform und Gleichgewichtsester) (K. H. M., WILLSON, *B.* **47**, 841); der auf letzterem Wege von KNORR, ROTHE, AVERBECK (*B.* **44**, 1145) ermittelte Enolgehalt von 2% ist zu niedrig, da eine teilweise enolisierte Ketoform angewandt wurde (K. H. M., W., *B.* **47**, 841). Das Gleichgewicht verändert sich bis zum Siedepunkt kaum mit der Temperatur (K. H. M., *A.* **380**, 228; K., R., A., *B.* **44**, 1151; vgl. a. SCHENCK, ELLENBERGER, *B.* **37**, 3451); nach einer Angabe von DIECKMANN (*B.* **50**, 1376 Anm. 2) nimmt jedoch der Enolgehalt bei Temperatur-Erhöhung merklich ab. Die gegen-

seitigen Umwandlungen der beiden Isomeren kommen bei —78° zum Stillstand (K., R., A., B. **44**, 1139). Über das Gleichgewicht im Dampf vgl. K., R., A., B. **44**, 1152. Frisch destillierter Acetessigester enthält mehr Enol [1]) (K. H. M., A. **380**, 229); er hat eine geringere Dichte (TRAUBE, B. **29**, 1719; SCHAUM, B. **31**, 1966; THOLE, Ph. Ch. **74**, 685; vgl. DUNSTAN, MUSSELL, Soc. **99**, 566), eine geringere Viscosität (TH.; vgl. DU., MU.), einen höheren Brechungsindex (K., R., A.) und eine höhere magnetische Susceptibilität (PASCAL, Bl. [4] **7**, 19; **9**, 812; A. ch. [8] **19**, 54) als längere Zeit aufbewahrter Ester. Enolgehalt und Umlagerungsgeschwindigkeit von unter vermindertem Druck destilliertem Acetessigester: K., R., A., B. **44**, 1152. Spuren Alkali beschleunigen die Umlagerung (K. H. M., W., B. **47**, 838). — Gelöster Acetessigester ist je nach dem Lösungsmittel verschieden stark enolisiert. Die Enolisierung beträgt beispielsweise in ca. 3%igen Lösungen in Wasser 0,47%, in Eisessig 5,7%, in Methanol 6,9%, in absol. Alkohol 12%, in Äther 27%, in Chloroform 8,2%, in Benzol 16%, in Hexan 46% (K. H. M., A. **380**, 224); in Ameisensäure (10%ige Lösung) 1,1%, in Pyridin (4,5%ige Lösung) 50% (K. H. M., B. **45**, 2853; **47**, 826). Weitere Angaben s. bei K. H. M., A. **380**, 224; vgl. ferner K., R., A., B. **44**, 1156; HANTZSCH, B. **43**, 3049; **44**, 1771; v. AUWERS, B. **44**, 3525. Die Keto-Enol-Gleichgewichte in Lösungen sind von der Konzentration abhängig, die Enolisierung nimmt mit steigender Verdünnung zu (K. H. M., KAPPELMEIER, B. **44**, 2722), mit steigender Temperatur ab (K. H. M., WILLSON, B. **47**, 835). Geschwindigkeit der Einstellung des Gleichgewichtes in Wasser, Methanol und Äther: K. H. M., A. **380**, 223. Keto-Enol-Gleichgewicht bei Gegenwart von $FeCl_3$: K. H. M., B. **44**, 2725.

a) ***Ketonform, β-Oxo-buttersäureäthylester*** $CH_3 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. B. Acetessigester mit 1—3% Enolgehalt erhält man durch Ausschütteln von Gleichgewichtsester mit Petroläther oder Hexan, zweckmäßig unter Zusatz von etwas Oxalsäure (K. H. MEYER, A. **380**, 231; K. H. M., WILLSON, B. **47**, 838). Die reine Ketonform krystallisiert aus Lösungen des Gleichgewichtsesters in Äther, Äther + Alkohol oder Äther + Petroläther beim Abkühlen mit Äther-CO_2-Gemisch aus (KNORR, ROTHE, AVERBECK, B. **44**, 1139; K. H. M., W.). — Prismen oder Nadeln (aus Äther oder Äther + Alkohol bei —78°); E: —39°; Kp_2: 40—41°; n_D^{10}: 1,4225 (K., R., A., B. **44**, 1141). D_4^{10}: 1,0368; n_D^{10}: 1,4217 (K. H. M., W., B. **47**, 840). Löslich in Alkohol bei —78° zu 6—7%, noch schwerer in Hexan und Petroläther, erheblich leichter in Äther und Dimethyläther (K., R., A., B. **44**, 1140 Anm.). Brechungsexponenten von Gemischen mit der Enolform: K., R., A., B. **44**, 1145; K. H. M., W., B. **47**, 841. — Ist in Äther-CO_2-Mischung oder flüssiger Luft sehr lange ohne merkliche Veränderung haltbar und bildet auch bei Zimmertemperatur den Gleichgewichtsester nur langsam zurück, wenn katalytische Einflüsse ferngehalten werden (K., R., A., B. **44**, 1141). Lösungen lassen sich durch Zusatz von Spuren Oxalsäure haltbar machen (K. H. M., W., B. **47**, 838). Zeigt bei —78° die Eisenchloridreaktion erst erheblich später als der Gleichgewichtsester (K., R., A., B. **44**, 1141).

b) ***Enolform, β-Oxy-crotonsäureäthylester*** $CH_3 \cdot C(OH){:}CH \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. Zur Konstitution vgl. SCHEIBER, HEROLD, B. **46**, 1108; A. **405**, 315. — B. Beim Ansäuern einer mit Eis gekühlten alkal. Lösung von Acetessigester mit Schwefelsäure (K. H. MEYER, A. **380**, 230). Aus Natriumacetessigester und Chlorwasserstoff in unterhalb 20° siedendem Petroläther oder in Dimethyläther bei —78° (KNORR, ROTHE, AVERBECK, B. **44**, 1142). — Farbloses Öl von kräftigem, angenehmem Fruchtgeruch. Erstarrt in flüssiger Luft zu einer glasigen Masse, die bald krystallinisch wird; in sehr kleinen Mengen im Hochvakuum destillierbar; D_4^{10}: 1,0119; n_D^{10}: 1,4480 (K., R., A.). — Kann nur bei tiefen Temperaturen längere Zeit aufbewahrt werden. Geschwindigkeit der Ketisierung unter verschiedenen Bedingungen: K., R., A. Reagiert auch bei tiefer Temperatur intensiv mit $FeCl_3$ (K. H. M.; K., R., A.).

c) ***Gleichgewichtsgemisch, „Gleichgewichtsester", gewöhnlicher Acetessigester.***

Bildung und Darstellung.

Zur Bildung durch Einw. von Natriumäthylat auf Äthylacetat vgl. noch DAMBERGIS, KOMNENOS, C. **1918** I, 18. Zur Theorie [2]) dieser Bildung vgl. K. H. MEYER, A. **398**, 54 Anm. 4; SCHROETER, B. **49**, 2706. Acetessigester entsteht bei der Einw. von Natriumammonium in flüssigem Ammoniak auf Äthylacetat (CHABLAY, A. ch. [9] **8**, 206). Aus Acetessigsäuremethylester und Natriumäthylat in Alkohol (KOMNENOS, M. **31**, 689). Aus der Magnesiumverbindung des Bromessigsäureäthylesters und Methylacetat (RÖTTINGER, WENZEL, M. **34**, 1890). Aus Cyclobutandion-(1.3) und Alkohol in Gegenwart einer Spur H_2SO_4 (CHICK,

---

[1]) Nach dem Literatur-Schlußtermin des Ergänzungswerkes [1. I. 1920] haben K. H. MEYER, SCHOELLER (B. **53**, 1410) und K. H. MEYER, HOPFF (B. **54**, 579) die beiden desmotropen Formen durch fraktionierte Destillation des Gleichgewichtsesters getrennt.

[2]) Über die nach dem Literatur-Schlußtermin des Ergänzungswerkes [1. I. 1920] von SCHEIBLER entwickelten Vorstellungen vgl. z. B. SCHEIBLER, MARHENKEL, A. **458**, 1.

WILSMORE, *Soc.* **97**, 1987) oder einer Spur Natriumäthylat (SCHROETER, *B.* **49**, 2742). — *Darstellung* aus Essigester: Organic Syntheses **6** [New York 1926], S. 36; L. GATTERMANN, Die Praxis des organischen Chemikers, 19. Aufl. von H. WIELAND [Berlin-Leipzig 1925], S. 224. Über die technische Darstellung vgl. COBENZL, *Ch. Z.* **38**, 665; G. COHN in F. ULLMANN, Enzyklopädie der technischen Chemie, 2. Aufl. Bd. I [Berlin-Wien 1928], S. 102.

Physikalische Eigenschaften.

E: —45° bis —43°; Kp_2: 39—40° (KNORR, ROTHE, AVERBECK, *B.* **44**, 1141); $Kp_{2,5}$: 55° (WALDEN, *Ph. Ch.* **78**, 276); Kp_{240}: 137° (THOLE, *Ph. Ch.* **74**, 685). D_4^{10}: 1,0357 (K. H. MEYER, WILLSON, *B.* **47**, 838); D_4^{25}: 1,02128 (THOLE, *Ph. Ch.* **74**, 685); $D_4^{17,3}$: 1,02885; $D_4^{23,4}$: 1,01295; $D_4^{53,65}$: 0,99241; $D_4^{62,3}$: 0,98327; $D_4^{74,6}$: 0,97026 (SCHWERS, *J. Chim. phys.* **9**, 32). D_4^t zwischen —20° (1,070) und +176° (0,869): JAEGER, *Z. anorg. Ch.* **101**, 75. Ausdehnung zwischen —10° und +95°: GIOLITTI, *G.* **34** II, 217. Viscosität bei 20°: 0,01684 g/cmsec (GARTENMEISTER, *Ph. Ch.* **6**, 532; vgl. LANDOLT-BÖRNSTEIN-ROTH-SCHEEL, Physikal.-chem.-Tabellen 5. Aufl., Bd. I [Berlin 1923], S. 126); bei 25°: 0,015393 (83 Minuten nach der Destillation) (THOLE, *Ph. Ch.* **74**, 685). Oberflächenspannung bei 14,8°: 32,47, bei 46,4°: 29,09 dyn/cm (RAMSAY, SHIELDS, *Ph. Ch.* **12**, 465); zwischen 18,0° (31,7 dyn/cm) und 155,1° (17,5 dyn/cm): SCHENK, ELLENBERGER, *B.* **37**, 3452; zwischen —20° (36,7 dyn/cm) und +176° (16,6 dyn/cm): JAEGER, *Z. anorg. Ch.* **101**, 75. Zur Oberflächenspannung vgl. a. MORGAN, CHAZAL, *Am. Soc.* **35**, 1824. n_D^{10}: 1,4230—1,4232 (KNORR, ROTHE, AVERBECK, *B.* **44**, 1141), 1,4234—1,4236 (K. H. MEYER, WILLSON, *B.* **47**, 838). Mol.-Refr.: HANTZSCH, *B.* **43**, 3064; AUWERS, *B.* **44**, 3529. Ultraviolettes Absorptionsspektrum von reinem und gelöstem Acetessigester: HANTZSCH, *B.* **43**, 3058, 3062, 3366; **44**, 1771; **48**, 1331; *A.* **398**, 379; *Z. El. Ch.* **18**, 474; BALY, RICE, *Soc.* **103**, 96; MORGAN, REILLY, *Soc.* **103**, 1497. Ultraviolettes Absorptionsspektrum von mit Natriumäthylat versetzten Lösungen: HA., *B.* **43**, 3070, 3366; HENDERSON, HENDERSON, HEILBRON, *B.* **47**, 885. Quantitative Untersuchung der ultravioletten Absorption: BIELECKI, HENRI, *C. r.* **156**, 1323; **158**, 567, 867. Elektrische Doppelbrechung: LEISER, *Abh. Dtsch. Bunsen-Ges.* No. 4 [1910], S. 70. Magnetische Susceptibilität: PASCAL, *Bl.* [4] **7**, 19; **9**, 812; *A. ch.* [8] **19**, 54. — 100 cm³ Wasser lösen bei 16—16,5° 12,5 g Acetessigester; Einfluß von NaCl und $NaNO_3$ auf die Löslichkeit in Wasser und wäßr. Alkohol: LINDE, *C.* **1918** II, 1022. Acetessigester löst nur geringe Mengen Wasser (SCHWERS, *J. Chim. phys.* **8**, 670). Dichte normaler Lösungen von Acetessigester in Äthylenbromid, Hexan, Benzol, Ameisensäuremethylester und Chloressigsäureäthylester und Dichte normaler Lösungen von Palmitinsäure, Naphthalin, Phenanthren und Azobenzol in Acetessigester: KRÖBER, *Ph. Ch.* **93**, 654, 664. Viscosität von binären Gemischen mit Alkohol, Benzol, Pyridin und 2.6-Dimethyl-pyridin: DUNSTAN, STUBBS, *Soc.* **93**, 1921. Dichten und Brechungsindices von wäßr. Lösungen: SCHWERS, *J. Chim. phys.* **8**, 670; **9**, 32. Brechungsindices von Lösungen in Äther, CS_2, Chloroform, Petroläther, Hexan: KNORR, ROTHE, AVERBECK, *B.* **44**, 1156. Mol.-Refr. von Lösungen in Wasser, Methanol, Chloroform, Hexan: HANTZSCH, *B.* **43**, 3066. Elektrische Leitfähigkeit von Acetessigester in Wasser: GUINCHANT, *A. ch.* [9] **9**, 140; von NaI und NaSCN in Acetessigester: GAGNAUX, zitiert nach KRAUS, BRAY, *Am. Soc.* **35**, 1380; von Tetrapropylammoniumjodid in Acetessigester: WALDEN, *Ph. Ch.* **78**, 276. Potentialdifferenzen an der Grenze gegen wäßr. Lösungen verschiedener Salze: BEUTNER, *Ph. Ch.* **87**, 406.

Chemisches Verhalten.

Einwirkung anorganischer Stoffe. Acetessigester entwickelt im ultravioletten Licht ein aus 44 Vol.-% CO, 20,5 Vol.-% CO_2 und 35,5 Vol.% Wasserstoff + Kohlenwasserstoffe bestehendes Gas (BERTHELOT, GAUDECHON, *C. r.* **153**, 385). Bei der Einw. von Ozon auf Acetessigester in Chloroform entstehen geringe Mengen eines Ozonids, das bei der Spaltung mit Wasser in Essigsäure und Glyoxylsäureäthylester zerfällt (SCHEIBER, HEROLD, *B.* **46**, 1108; *A.* **405**, 315). Die durch $FeCl_3$ rot gefärbte wäßr. Lösung entfärbt sich nicht beim Erhitzen; bei Belichtung mit Quecksilber oder Sonnenlicht wird Fe^{III} zu Fe^{II} reduziert (BAUDISCH, *Bio. Z.* **92**, 192). Acetessigester liefert mit Wasserstoff in Gegenwart von Platinschwarz β-Oxybuttersäureäthylester und wenig Buttersäureäthylester (VAVON, *C. r.* **155**, 288; *A. ch.* [9] **1**, 179). Gibt bei der Zersetzung durch Wasser bei 200° Aceton und Alkohol (MEERWEIN, *A.* **398**, 249), bei der Zersetzung durch konz. Schwefelsäure bei 155—165° Äthylacetat (ODDO, MANTOVANI, *G.* **41** II, 264). Geschwindigkeit der Verseifung durch verd. Salzsäure: PALOMAA, *C.* **1913** II, 1956; vgl. a. BÜRKI, *Helv.* **1**, 248.

Einwirkung organischer Halogen-Verbindungen. Aus dem durch Einw. von 1 Mol Isopropylidenchlorid auf 2 Mol Natriumacetessigester in Alkohol entstehenden Reaktionsprodukt erhält man bei Behandlung mit Wasserdampf etwas α-[α-Äthoxy-isopropyl]-acetessigsäureäthylester $(CH_3)_2C(O \cdot C_2H_5) \cdot CH(CO \cdot CH_3) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ (SCHEIBER, MEISEL, *B.* **48**, 265). Acetessigester liefert mit 1.3-Dibrom-butan und Natrium in Alkohol 2.6-Di-

methyl-dihydropyran-carbonsäure-(3)-äthylester $O<\substack{C(CH_3):C(CO_2\cdot C_2H_5)\\ CH(CH_3)\text{———}CH_2}>CH_2$ (FARGHER, PERKIN, *Soc.* **105**, 1357). Durch Einw. von 2 Mol Phenyljodidchlorid bei 60—80° entstehen α.α-Dichlor-acetessigsäureäthylester und Jodbenzol (SACHS, *M.* **34**, 1413). Bei der Einw. von 4-Chlor-2-nitro-phenylschwefelchlorid auf Acetessigester oder Kupferacetessigester entsteht α-[4-Chlor-2-nitro-phenylthio]-acetessigsäureäthylester $O_2N\cdot C_6H_3Cl\cdot S\cdot CH(CO_2\cdot C_2H_5)\cdot CO\cdot CH_3$ (ZINCKE, *A.* **416**, 104); analog reagiert α-Anthrachinonyl-schwefelchlorid mit Natriumacetessigester (FRIES, SCHÜRMANN, *B.* **52**, 2171, 2178). Acetessigester liefert mit 1 Mol N-Brom-acetamid in gekühltem Äther α-Brom-acetessigester (WOHL, *B.* **52**, 62). Natriumacetessigester gibt in Äther oder Benzol mit N-Brom-phthalimid α-Phthalimino-acetessigsäureäthylester und geringe Mengen Diacetbernsteinsäurediäthylester; reagiert analog, aber schwieriger mit N-Brom-succinimid (SCHEIBER, HAUN, *B.* **47**, 3337). Acetessigester gibt mit α.β-Dichlor-diäthyläther und 10%igem wäßr. Ammoniak 2-Methyl-pyrrol-carbonsäure-(3)-äthylester und 2-Methyl-furan-carbonsäure-(3)-äthylester (BENARY, *B.* **44**, 495). Natriumacetessigester liefert mit o-Cyan-benzoylchlorid in Benzol in der Kälte α-[o-Cyan-benzoyl]-acetessigsäureäthylester und 1-Oxo-3-imino-hydrinden-carbonsäure-(2)-äthylester, in der Wärme die letztere Verbindung und gelegentlich 1-Oxo-3-imino-2-acetyl-hydrinden-carbonsäure-(2)-äthylester(?) (SCHEIBER, HAUN, *B.* **47**, 3327). 2 Mol Natriumacetessigester geben mit 1 Mol Succinylchlorid in viel Äther den Monoäthylester der 3.5-Dioxo-hexan-dicarbonsäure-(1.4) $HO_2C\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO\cdot CH(CO\cdot CH_3)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ und ein Produkt, in dem vielleicht Succinylbisacetessigester $C_2H_5\cdot O_2C\cdot CH(CO\cdot CH_3)\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO\cdot CH(CO\cdot CH_3)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ vorliegt; mit 1 Mol Glutarsäuredichlorid entsteht Glutarylbisacetessigester, mit 1 Mol Adipinsäuredichlorid Adipinylbisacetessigester (SCHEIBER, *B.* **44**, 2424; vgl. v. AUWERS, AUFFENBERG, *B.* **51**, 1113 Anm. 1). Zur Umsetzung von Natriumacetessigester mit Phthalylchlorid vgl. SCHEIBER, *A.* **389**, 163; *B.* **46**, 2369; SCH., HOPFER, *B.* **53**, 898; v. AUWERS, AUFF., *B.* **51**, 1113.

S. 637, Z. 18 v. u. statt „N. **28**" *lies „M.* **28**".

Einwirkung von Oxy- und Oxo-Verbindungen. Acetessigester gibt mit Natriummethylat in Methanol Acetessigsäuremethylester, mit Natriumisoamylat in Isoamylalkohol Acetessigsäureisoamylester; im letzteren Fall entsteht bei der Destillation des Reaktionsproduktes viel Dehydracetsäure (KOMNENOS, *M.* **31**, 689). Gleichgewicht der Reaktion Acetessigester + l-Menthol ⇄ Acetessigsäure-l-menthylester + Äthylalkohol bei 100°: BRUNI, *C.* **1912** I, 1763. Acetessigester gibt mit Glycerin in Gegenwart von konz. Schwefelsäure Glycerin-α.α'-bis-acetoacetat (S. 231), in Gegenwart von Chlorwasserstoff Acetessigsäure-[β.γ-dichlor-propyl]-ester (ALPERN, WEIZMANN, *Soc.* **99**, 85). Natriumacetessigester gibt mit Phenol und P_2O_5 in Toluol bei 110° 2-Methyl-chromon (SIMONIS, REMMERT, *B.* **47**, 2232); reagiert analog mit o-Kresol (S., LEHMANN, *B.* **47**, 697). Acetessigester lagert sich in Gegenwart von Diäthylamin an Benzalacetophenon an unter Bildung von β-Phenyl-α-acetyl-γ-benzoyl-buttersäureäthylester (KNOEVENAGEL, SPEYER, *B.* **35**, 397). Dieselbe Verbindung entsteht in absolut-alkoholischer Lösung bei Anwendung von ca. $^1/_{50}$ Mol Natriumäthylat als Kondensationsmittel (DIECKMANN, v. FISCHER, *B.* **44**, 969); sie geht bei längerer Einw. von etwas mehr Natriumäthylat in 2.4-Diphenyl-cyclohexanol-(4)-on-(6)-carbonsäure-(1)-äthylester über (DIE., v. F.; vgl. KOHLER, *Am.* **37**, 385), der auch aus Benzalacetophenon und Acetessigester in Alkohol bei Gegenwart von Piperidin entsteht (DIE., v. F.). Acetessigester gibt bei längerer Einw. von Phenanthrenchinon und Acetanhydrid in Gegenwart von konz. Schwefelsäure bei 20° die Verbindung

$\begin{array}{l} C_6H_4\text{—}C\cdot C(O\cdot CO\cdot CH_3)(CO\cdot CH_3)\cdot CO_2\cdot C_2H_5 \\ C_6H_4\text{—}C\cdot OH \end{array}$ (Syst. No. 1442) und eine Verbindung $C_{22}H_{18}O_5$(?)

(Syst. No. 1442) (RICHARDS, *Soc.* **97**, 1459). Liefert mit β-Äthoxy-propionaldehyddiäthylacetal in Eisessig bei Gegenwart von konz. Schwefelsäure oder $ZnCl_2$ α-[γ-Äthoxy-propyliden]-acetessigsäureäthylester (WOHL, MAAG, *B.* **43**, 3290).

Einwirkung von Carbonsäuren. Natriumacetessigester kondensiert sich mit α-Methylacrylsäureäthylester zu 5-Oxo-hexan-dicarbonsäure-(2.4)-diäthylester, mit Methylenmalonsäurediäthylester zu 4-Oxo-pentan-tricarbonsäure-(1.1.3)-triäthylester (RUZICKA, *Helv.* **2**, 151). Natriumacetessigester liefert mit Isopropylidenmalonsäurediäthylester ein öliges Reaktionsprodukt $[CH_3\cdot CO\cdot CH(CO_2\cdot C_2H_5)\cdot C(CH_3)_2\cdot CH(CO_2\cdot C_2H_5)_2?]$, das bei der Destillation im Vakuum in 1.1-Dimethyl-cyclohexandion-(3.5)-dicarbonsäure-(2.6)-diäthylester übergeht (SCHEIBER, MEISEL, *B.* **48**, 248). Bei der Kondensation von Acetessigester mit Propiolsäureäthylester in Gegenwart von Natriumäthylat entstehen α-Acetyl-glutaconsäurediäthylester und 2-Methyl-benzol-tricarbonsäure-(1.3.5)-triäthylester (SIMONSEN, *Soc.* **97**, 1913). Mit dem Methoxymethyläther des β-Oxy-α-methyl-crotonsäuremethylesters (S. 136) entsteht eine bei 47° schmelzende und unter 20 mm bei 165—166° siedende unbeständige Verbindung

$C_{12}H_{16}O_5$(?) (LAPWORTH, MELLOR, *Soc.* **107**, 1279). Acetessigester liefert mit Thiosalicylsäure in konz. Schwefelsäure bei 50—55° 3-Oxy-thionaphthen und die Verbindung $C_{12}H_8O_2S$, s. nebenstehende Formel (Syst. No. 2745), oberhalb 70° Thioindigo; die Verbindung $C_{12}H_8O_2S$ entsteht auch aus Acetessigester und 3-Oxy-thionaphthen in konz. Schwefelsäure bei 50—55° (SMILES, GHOSH, *Soc.* **107**, 1379; vgl. HUTCHINSON, SM., *Soc.* **101**, 573).

[Formel: benzokondensierter Ring mit C—O—CO, S—C=C, CH, C·CH_3]

Einwirkung von Aminen. Aus Acetessigester und 3-Chlor-4-äthoxy-anilin entsteht bei raschem Erhitzen auf 200—210° N.N'-Bis-[3-chlor-4-äthoxy-phenyl]-harnstoff; analog erhält man aus 2-Chlor-4-äthoxy-anilin N.N'-Bis-[2-chlor-4-äthoxy-phenyl]-harnstoff (HURST, THORPE, *Soc.* **107**, 940). Acetessigester gibt mit Aminoaceton in alkal. Lösung 2.4-Dimethyl-pyrrol-carbonsäure-(3)-äthylester (PILOTY, HIRSCH, *A.* **395**, 70). {Durch Erwärmen von Acetessigester mit ω-Amino-acetophenon... (KNORR, LANGE, *B.* **35**, 3003)}; erwärmt man ein Gemisch von ω-Amino-acetophenon-hydrochlorid, Na_2CO_3 und Acetessigester auf dem Wasserbad, so entsteht β-Phenacylamino-crotonsäureäthylester (Syst. No. 1873); beim Kochen von ω-Methylamino-acetophenon-hydrobromid mit Acetessigester und Natriumacetat in Eisessig entsteht 1.2-Dimethyl-4-phenyl-pyrrol-carbonsäure-(3)-äthylester $\begin{array}{l}C_6H_5\cdot C\text{———}C\cdot CO_2\cdot C_2H_5\\ \quad HC\cdot N(CH_3)\cdot C\cdot CH_3\end{array}$ (Syst. No. 3259); beim Erhitzen von ω-Anilino-acetophenon und Acetessigester bildet sich 2-Oxo-1.4-diphenyl-3-acetyl-2.3-dihydro-pyrrol $\begin{array}{l}CH_3\cdot CO\cdot CH\text{———}C\cdot C_6H_5\\ \quad OC\cdot N(C_6H_5)\cdot CH\end{array}$ (Syst. No. 3222) (ALMSTRÖM, *A.* **411**, 361, 367). Acetessigester gibt mit α-Anilino-α-phenyl-β-benzoyl-äthan in Alkohol in Gegenwart von Piperidin 1.3-Diphenyl-cyclohexen-(6)-on-(5)-carbonsäure-(4)-äthylester (CH. MAYER, *Bl.* [4] **19**, 428). Natriumacetessigester liefert mit Phenylsenföl in Äther die Natriumverbindung des Acetylmalonsäure-äthylester-thioanilids $CH_3\cdot CO\cdot CH(CO_2\cdot C_2H_5)\cdot CS\cdot NH\cdot C_6H_5$ (Syst. No. 1654); reagiert analog mit p-Brom-phenylsenföl, p-Tolylsenföl und β-Naphthylsenföl (WORRALL, *Am. Soc.* **40**, 415).

S. 644, Zeile 28—30 v. o. statt „Erhitzt man 1 Mol.-Gew. o-Phenylendiamin... KNORR, *A.* **236**, *75)" lies „Erhitzt man 1 Mol.-Gew. p-Phenylendiamin mit 2 Mol.-Gew. Acetessigester auf 170°, so entsteht N.N'-Bis-acetoacetyl-p-phenylendiamin* $C_6H_4(NH\cdot CO\cdot CH_2\cdot CO\cdot CH_3)_2$ *(Syst. No. 1773)* (KNORR, *B.* **17**, *545*; *vgl.* KNORR, *A.* **236**, *75*; *B.* **19**, *3303*)."

Einwirkung von Oxo-Verbindungen und Ammoniak, von Amiden und Nitrilen. Acetessigester gibt mit dem Natriumsalz des Formylacetons, Ammoniak und Ammoniumacetat in alkoh. Lösung 2.6-Dimethyl-pyridin-carbonsäure-(3)-äthylester (RABE, *B.* **45**, 2170). Einw. von α.β-Dichlor-diäthyläther und NH_3 s. S. 226. Acetessigester vereinigt sich mit Benzaldehyd und Urethan in Alkohol bei Gegenwart von Salzsäure zu der Verbindung $CH_3\cdot CO\cdot CH(CO_2\cdot C_2H_5)\cdot CH(C_6H_5)\cdot NH\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ (Syst. No. 1916) (BIANCHI, SCHIFF, *G.* **41** II, 83). — Acetessigester gibt mit dem gleichen Gewicht Harnstoff bei 170° β.β-Diureido-buttersäureureid (S. 231) (SCHOLTZ, *Ar.* **253**, 115). Bildet mit Oxyharnstoff die Verbindungen $C_7H_{14}O_5N_2$ und $C_7H_{12}O_4N_2+{}^1/_2H_2O$ (S. 228) (A. MEYER, *C. r.* **154**, 990; *Bl.* [4] **11**, 583). — Durch Umsetzung mit Erdalkalicyaniden entstehen die Erdalkalisalze des Acetessigesters (FRANZEN, RYSER, *J. pr.* [2] **88**, 294). Acetessigester gibt mit Cyanamid β-Cyanamino-crotonsäureäthylester (S. 230) (BRIGL, *B.* **45**, 1559; SONN, *B.* **45**, 1959). Durch Kochen des bei Einw. von KCN auf ein Gemisch von Acetessigester, Cyanessigester und absol. Alkohol entstehenden Produkts mit $40^0/_0$iger Schwefelsäure erhält man β-Methyl-tricarballylsäure (HOPE, *Soc.* **101**, 911). Umsetzung mit o-Cyan-benzoylchlorid s. S. 226.

Einwirkung von Nitroso- und Nitro-Verbindungen. {Aus einer Mischung von Acetessigester mit Isonitrosoaceton ... (KNORR, LANGE, *B.* **35**, 3007)}; analog verlaufen die Reaktionen mit Isonitrosomethyläthylketon (KNORR, HESS, *B.* **44**, 2762; HESS, WISSING, SUCHIER, *B.* **48**, 1871), Isonitrosomethylpropylketon (K., H.; H., W., S.), Isonitrosodiäthylketon (VECCHI, *G.* **44** I, 477; H., W., S.), Isonitrosolävulinsäure und Isonitroso-γ-acetyl-buttersäure (H. FISCHER, BARTHOLOMÄUS, *B.* **45**, 1923). Die Umsetzung mit Amylennitrosat und Natriumäthylat liefert γ-Oximino-β.β-dimethyl-α-acetyl-n-valeriansäureäthylester (WALLACH, *A.* **408**, 205; vgl. *A.* **241**, 307). Acetessigester gibt mit Tetranitromethan eine gelbe Färbung (OSTROMYSSLENSKI, *J. pr.* [2] **84**, 493).

Einwirkung von Hydrazinen usw. {Läßt man 2 Mol.-Gew. Acetessigester auf 1 Mol.-Gew. Phenylhydrazin einwirken ... (STOLLÉ, *B.* **38**, 2023, 3856)}; über die analoge Umsetzung mit 2.4-Dichlor-phenylhydrazin vgl. BÜLOW, *B.* **51**, 415. — Umsetzung mit Semicarbazid: MICHAEL, *Am. Soc.* **41**, 422; mit anderen Säurehydraziden: CURTIUS, *J. pr.* [2] **89**, 500, 512;

91, 7; 95, 173, 184, 198, 217; BÜLOW, BOZENHARDT, *B.* 43, 561. — Darstellung von Azofarbstoffen durch Kupplung mit Diazoniumverbindungen: BAYER & Co., D.R.P. 268067, 273934; *C.* 1914 I, 315, 1983; *Frdl.* 11, 383; 12, 348; BASF, D.R.P. 295025; *C.* 1916 II, 1096; *Frdl.* 13, 562; vgl. a. B. & Co., D.R.P. 287569; *C.* 1915 II, 863; *Frdl.* 12, 382.

S. 649, Z. 8 v. o. statt „J. pr. [2] 51" lies „J. pr. [2] 50".

Einwirkung von heterocyclischen Verbindungen. Einw. von 3-Oxy-thionaphthen s. S. 227. Acetessigester gibt mit 2-Methyl-indol und konz. Salzsäure in alkoh. Lösung in der Kälte

I. C_6H_4 ⟨ $C:C(CH_3)\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ / $N{=}C\cdot CH_3$ ⟩   II. $CH_3\cdot C{=}N{-}C\cdot N(C_6H_5)\cdot N$ / $HC:C(OH)\cdot C{-}C\cdot CH_3$

β-[2-Methyl-indoliden-(3)]-buttersäureäthylester (Formel I) (SCHOLTZ, *B.* 46, 1087). Liefert mit 3-Methyl-1-phenyl-pyrazolon-(5)-imid in siedendem Eisessig die Verbindung II (Syst. No. 3832) (BÜLOW, *B.* 43, 3408). Natriumacetessigester kondensiert sich mit der Dimethylsulfatverbindung des 5-Phenyl-isoxazols zu γ-Methylamino-β-acetyl-α′-phenyl-α-pyron $C_6H_5\cdot C:CH\cdot C\cdot NH\cdot CH_3$ / $O{-}CO{-}C\cdot CO\cdot CH_3$ (Syst. No. 2495) (KNUST, MUMM, *B.* 50, 574).

Zur Farbenreaktion des Acetessigesters mit Eisenchlorid vgl. KNORR, SCHUBERT, *B.* 44, 2774 Anm. Färbung mit Tetranitromethan s. S. 227.

Salze und Umwandlungsprodukte des Acetessigesters.

Zur Konstitution der Salze des Acetessigesters vgl. MICHAEL, *Am.* 43, 337; HANTZSCH, MEISENBURG, *B.* 43, 103. — Kupferacetessigester $Cu(C_6H_9O_3)_2$. Löslichkeit und Leitfähigkeit in organischen Lösungsmitteln: GATES, *J. phys. Chem.* 15, 99. Gibt mit gasförmigem Ammoniak bei Zimmertemperatur die grüne Verbindung $Cu(C_6H_9O_3)_2+2NH_3$, bei —30° ein tiefblaues Komplexsalz (LEY, *B.* 47, 2952). — $Mg(C_6H_9O_3)_2$(?). *B.* Aus Acetessigester und $Mg(CN)_2$ in Wasser (FRANZEN, RYSER, *J. pr.* [2] 88, 295). — $Ca(C_6H_9O_3)_2$. *B.* Aus Acetessigester und $Ca(CN)_2$ in Wasser (F., R.). Nadeln (aus Alkohol). — $Sr(C_6H_9O_3)_2$. *B.* Aus Acetessigester und $Sr(CN)_2$ in Wasser (F., R.). Nadeln (aus Wasser). — $Ba(C_6H_9O_3)_2$. *B.* Aus Acetessigester und $Ba(CN)_2$ in Wasser (F., R.). Krystallinisches Pulver. — Ferriacetessigester $Fe(C_6H_9O_3)_3$. *B.* Aus Natriumacetessigester in absol. Alkohol mit äther. $FeCl_3$-Lösung (KNORR, SCHUBERT, *B.* 44, 2774 Anm.). Rote Krystalle. F: 99—100°. Leicht löslich in Benzol, Äther, Chloroform, Acetessigester, schwer in Alkohol, unlöslich in Wasser. Die Lösungen sind orangefarben, durch Zusatz von $FeCl_3$ vertieft sich die Farbe zu Kirschrot und erreicht die größte Intensität, wenn 2 Mol $FeCl_3$ zugesetzt sind.

Verbindung $C_7H_{14}O_5N_2$ (Mol.-Gew. kryoskopisch in Äthylenbromid bestimmt). *B.* In geringer Menge aus Acetessigester und Oxyharnstoff in wäßr. Alkohol, neben einer kleinen Menge der Verbindung $C_7H_{12}O_4N_2+{}^1/_2H_2O$ (A. MEYER, *C. r.* 154, 990; *Bl.* [4] 11, 583). — Blättchen (aus Benzol + Petroläther). F: 42—43°. Sehr leicht löslich in Alkohol, Essigester, Chloroform, weniger in Eisessig und Wasser, fast unlöslich in kaltem, löslich in siedendem Benzol und Äther, sehr wenig in Petroläther. — Reduziert $KMnO_4$, nicht aber ammoniakalische Silberlösung und FEHLINGsche Lösung. Wird durch $FeCl_3$ nicht gefärbt.

Verbindung $C_7H_{12}O_4N_2+{}^1/_2H_2O$ (Mol.-Gew. kryoskopisch in Äthylenbromid bestimmt). *B.* s. o. bei der Verbindung $C_7H_{14}O_5N_2$. — Nadeln (aus Äther oder Benzol). F: 45° (A. M., *C. r.* 154, 990; *Bl.* [4] 11, 584).

β-Imino-buttersäureäthylester bezw. **β-Amino-crotonsäureäthylester** $C_6H_{11}O_2N = CH_3\cdot C(:NH)\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ bezw. $CH_3\cdot C(NH_2):CH\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ *(S. 654).* [Der Ester existiert in zwei isomeren Formen ... (KNOEVENAGEL, *B.* 32, 856)]; vgl. BEHREND, *B.* 32, 544). Krystallisationsgeschwindigkeit, Krystallisationswärme und Volumenänderungen bei der Krystallisation der stabilen (F: 33,88°) und der instabilen Form (F: 19,98°) sowie Geschwindigkeit und Wärmetönung des Übergangs der stabilen in die instabile Form: R. MÜLLER, *Ph. Ch.* 86, 210. Druckabhängigkeit der Schmelzpunkte der stabilen und der instabilen Form: KÖRBER, *Ph. Ch.* 82, 50. $D_4^{19,8}$: 1,0219 (EISENLOHR, *B.* 44, 3207). Ausdehnung zwischen 11,5° (unterkühlt) und 57,5°; Oberflächenspannung zwischen 10° (unterkühlt; 38,52 dyn/cm) und 60° (32,93 dyn/cm): M. $n_\alpha^{19,8}$: 1,4948; $n_D^{19,8}$: 1,5007; $n_\beta^{19,8}$: 1,5165; $n_\gamma^{19,8}$: 1,5316 (EI.). Elektrische Doppelbrechung: LEISER, *Abh. Dtsch. Bunsen-Ges.* No. 4 [1910], S. 70. — Durch Einw. von Jod auf die aus Aminocrotonsäureäthylester und Natrium in absol. Äther bereitete Natriumverbindung entsteht β-[Jodamino]-crotonsäureäthylester (S. 230)

(Benary, *B.* **46**, 1376). Aminocrotonsäureäthylester liefert mit Äthylenbromid in Gegenwart von Pyridin in Alkohol Dihydrokollidin-dicarbonsäure-(3.5)-diäthylester, mit Methylenjodid in Gegenwart von Pyridin in alkoh. Lösung 2.6-Dimethyl-pyridin-dicarbonsäure-(3.5)-diäthylester (B.). Gibt mit α.β-Dichlor-diäthyläther in Benzol 4[1]-Chlor-dihydrokollidin-dicarbonsäure-(3.5)-diäthylester (B., *B.* **44**, 490). Die Natriumverbindung liefert mit Zimtsäure-äthylester in absol. Äther die beiden Formen des β-[Cinnamoylamino]-crotonsäureäthylesters (B., Reiter, Soenderop, *B.* **50**, 77). Die Natriumverbindung gibt mit der äquimolekularen Menge Diäthyloxalat β-Oxalamino-crotonsäureäthylester und β-[Äthoxalylamino]-croton-säureäthylester (B., R., S., *B.* **50**, 82). Bei der Umsetzung äquimolekularer Mengen von Aminocrotonsäureäthylester, Kaliumäthylat und Diäthyloxalat in absol. Äther entsteht β-[Äthoxalylamino]-crotonsäureäthylester; Einw. von 2 Mol Kaliumäthylat und 2 Mol Diäthyloxalat liefert die Verbindung $C_{12}H_{11}O_7NK_2$ (s. u.) (Wislicenus, Schöllkopf, *J. pr.* [2] **96**, 176). Aminocrotonsäureäthylester liefert mit Acetonoxalsäureäthylester unter Kühlung 2.6-Dimethyl-pyridin-dicarbonsäure-(3.4)-diäthylester (Mumm, Hüneke, *B.* **50**, 1573). Analog wie Benzoylchlorid (B., *B.* **42**, 3913) liefern m- und p-Nitro-benzoylchlorid in Äther in Gegenwart von Pyridin mit Aminocrotonsäureäthylester zwei isomere β-Nitrobenzoylamino-croton-säureäthylester; Zimtsäurechlorid liefert nur einen β-Cinnamoylamino-crotonsäureäthylester (B., R., S., *B.* **50**, 71). Durch Einw. von Äthoxalylchlorid in absol. Äther in Gegenwart von Pyridin entsteht β-Amino-α-äthoxalyl-crotonsäureäthylester (S. 289) (B., R., S., *B.* **50**, 78). Aminocrotonsäureäthylester gibt mit Harnstoff in siedendem absol. Alkohol β-Amino-β-ureido-buttersäureäthylester (S. 230); dieselbe Verbindung entsteht in geringer Menge bei längerem Erhitzen von Aminocrotonsäureäthylester mit konzentriertem alkoholischem Ammoniak auf 160—170° (Philippi, *M.* **34**, 1191).

Verbindung $C_{12}H_{11}O_7NK_2$ (vielleicht Dikaliumsalz von $\begin{matrix} OC\cdot CO\cdot CH\cdot CO_2\cdot C_2H_5 \\ H_2C\text{——}C:N\cdot CO\cdot CO_2\cdot C_2H_5 \end{matrix}$). *B.* Aus β-Amino-crotonsäureäthylester durch Einw. von 2 Mol Oxalsäurediäthylester und 2 Mol Kaliumäthylat; entsteht auch aus β-[Äthoxalylamino]-crotonsäureäthylester, Oxalsäure-diäthylester und Kaliumäthylat (Wislicenus, Schöllkopf, *J. pr.* [2] **96**, 178). — Tiefgelb. Ziemlich leicht löslich in Wasser mit alkal. Reaktion. Färbt Wolle und Seide gelb. Aus der wäßr. Lösung werden durch Säuren gelbe Nädelchen einer Verbindung $C_{12}H_{12}O_7NK$ gefällt.

β-Oxalimino-buttersäureäthylester bezw. **β-Oxalamino-crotonsäureäthylester** $C_8H_{11}O_5N = CH_3\cdot C(:N\cdot CO\cdot CO_2H)\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ bezw. $CH_3\cdot C(NH\cdot CO\cdot CO_2H):CH\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Neben β-[Äthoxalylamino]-crotonsäureäthylester bei der Einw. von Diäthyloxalat auf die Natriumverbindung des β-Amino-crotonsäureäthylesters (Benary, Reiter, Soenderop, *B.* **50**, 83). Aus β-[Äthoxalylamino]-crotonsäureäthylester durch Verseifung mit kalter 1 n-Natronlauge (B., R., S.) oder durch Behandlung der Kaliumverbindung $C_{10}H_{16}O_6NK$ aus Äthoxalylamino-crotonsäureäthylester mit verd. Schwefelsäure (Wislicenus, Schöllkopf, *J. pr.* [2] **96**, 178). — Krystalle. F: 107° (B., R., S.), 106—108° (W., Sch.). Leicht löslich in warmem Wasser (W., Sch.). — Bei längerem Kochen der wäßr. Lösung entsteht eine in Blättchen vom Schmelzpunkt 112—114° krystallisierende Substanz (W., Sch.). Gibt mit Phenylhydrazin in 50%iger Essigsäure in der Kälte das zugehörige Phenylhydrazinsalz (Syst. No. 1947), beim Erwärmen Oxalsäure-amid-phenylhydrazid (B., R., S.).

β-[Äthoxalylimino]-buttersäureäthylester bezw. **β-[Äthoxalylamino]-crotonsäureäthylester** $C_{10}H_{15}O_5N = CH_3\cdot C(:N\cdot CO\cdot CO_2\cdot C_2H_5)\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ bezw. $CH_3\cdot C(NH\cdot CO\cdot CO_2\cdot C_2H_5):CH\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus der Natriumverbindung des β-Amino-crotonsäure-äthylesters und 1 Mol Diäthyloxalat (Benary, Reiter, Soenderop, *B.* **50**, 82). Aus je 1 Mol β-Amino-crotonsäureäthylester, Diäthyloxalat und Kaliumäthylat in absol. Äther (Wislicenus, Schöllkopf, *J. pr.* [2] **96**, 176). — Krystalle. F: 60° (B., R., S.), 58—59° (W., Sch.). Unlöslich in Wasser, löslich in organischen Lösungsmitteln (B., R., S.). — Wird durch kalte 1 n-Natronlauge unter Bildung von β-Oxalamino-crotonsäureäthylester (s. o.), durch siedende Natronlauge unter Bildung von Ammoniak und Oxalsäure verseift (B., R., S.). Liefert mit Phenylhydrazin in 50%iger Essigsäure auf dem Wasserbade Oxalsäure-amid-phenylhydrazid (B., R., S.). — $KC_{10}H_{14}O_5N$. Citronengelbe Nädelchen (W., Sch.). Schmilzt bei 120—130° unter Zersetzung. Sehr leicht löslich in Wasser mit alkal. Reaktion. Die Lösung in heißem absol. Alkohol erstarrt beim Abkühlen gallertartig. Zersetzt sich beim Aufbewahren. Durch Einw. von wenig Wasser entsteht die Verbindung $C_{10}H_{16}O_6NK$ (s. u.).

Verbindung $C_{10}H_{16}O_6NK$. *B.* Aus der Kaliumverbindung des β-[Äthoxalylamino]-crotonsäureäthylesters bei Behandlung mit wenig Wasser (Wislicenus, Schöllkopf, *J. pr.* [2] **96**, 177). — Farblose Nadeln (aus Wasser). F: ca. 58°. Löslich in Wasser mit neutraler Reaktion. Die heiße alkoh. Lösung erstarrt beim Abkühlen gallertartig. — Gibt mit verd. Schwefelsäure β-Oxalamino-crotonsäureäthylester.

β-[Carbäthoxyimino]-buttersäureäthylester bezw. **β-[Carbäthoxyamino]-crotonsäureäthylester** $C_9H_{15}O_4N = CH_3\cdot C(:N\cdot CO_2\cdot C_2H_5)\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ bezw. $CH_3\cdot C(NH\cdot CO_2\cdot$

C_2H_5):CH·CO_2·C_2H_5 *(S. 656)*. Das beim Erhitzen mit alkoh. Ammoniak auf 160—170° (MEISTER, *A.* **244**, 242) entstehende Produkt ist β-Amino-β-ureido-buttersäureäthylester (s. u.) (PHILIPPI, *M.* **34**, 1189).

β-[Carbaminylimino]-buttersäureäthylester bezw. **β-[Carbaminylamino]-crotonsäureäthylester, β-Ureido-crotonsäureäthylester** $C_7H_{12}O_3N_2$ = CH_3·C(:N·CO·NH_2)·CH_2·CO_2·C_2H_5 bezw. CH_3·C(NH·CO·NH_2):CH·CO_2·C_2H_5 *(S. 656)*. Das bei der Einw. von alkoh. Ammoniak (MEISTER, *A.* **244**, 247) entstehende Produkt ist β-Amino-β-ureido-buttersäureäthylester (s. u.) (PHILIPPI, *M.* **34**, 1191); diese Verbindung entsteht auch beim Erhitzen von Ureidocrotonsäureäthylester mit Harnstoff in alkoh. Lösung auf 150° (PH., SPENNER, *M.* **36**, 105).

β-[Cyanimino]-buttersäureäthylester bezw. **β-[Cyanamino]-crotonsäureäthylester** $C_7H_{10}O_2N_2$ = CH_3·C(:N·CN)·CH_2·CO_2·C_2H_5 bezw. CH_3·C(NH·CN):CH·CO_2·C_2H_5. *B.* Die Natriumverbindung entsteht aus Acetessigester, Cyanamid und Natriumäthylat in Alkohol bei 50° (BRIGL, *B.* **45**, 1559) oder aus Acetessigester und Mononatriumcyanamid in Alkohol auf dem Wasserbad (SONN, *B.* **45**, 1959). Zur Darstellung des freien Esters überschichtet man das Natriumsalz mit Äther und gibt wäßr. Weinsäure-Lösung hinzu (B.). — Nadeln (aus absol. Alkohol). F: 70—72°; schmilzt nach dem Wiedererstarren bei 65°; schwer löslich in Ligroin, löslich in kaltem Alkohol ca. 1:12, in warmem Alkohol 1:1 (B.). — Zersetzt sich beim Aufbewahren in Acetessigester, Cyanamid und ein basisches Produkt (S.). Wird durch Säuren in Cyanamid und Acetessigester gespalten (B.). Gibt in absol. Alkohol mit H_2S β-Thioureido-crotonsäureäthylester (s. u.) (B.). — $2C_7H_{10}O_2N_2 + HgCl_2$. Nadeln. F: 101° (S.). — $NaC_7H_9O_2N_2$. Krystallpulver. Beständiger als der freie Ester (B.).

β-[Thiocarbaminylimino]-buttersäureäthylester bezw. **β-Thioureido-crotonsäureäthylester** $C_7H_{12}O_2N_2S$ = CH_3·C(:N·CS·NH_2)·CH_2·CO_2·C_2H_5 bezw. CH_3·C(NH·CS·NH_2):CH·CO_2·C_2H_5. *B.* Aus β-[Cyanamino]-crotonsäureäthylester und H_2S in absol. Alkohol (BRIGL, *B.* **45**, 1561). — Krystalle (aus Alkohol oder Essigester). F: 165—166° (Zers.). Löslich in kaltem absol. Alkohol 1:50, in warmem Alkohol 1:10; schwer löslich in Ligroin, Äther und Benzol, etwas leichter in Essigester. — Geht beim Erwärmen mit alkoh. Natriumalkoholat-Lösung in Methylthiouracil $\begin{matrix}CH_3\cdot C:CH\cdot CO\\ \mid\qquad\quad \mid\\ NH\cdot CS\cdot NH\end{matrix}$ (Syst. No. 3588) über.

β-[Jodimino]-buttersäureäthylester bezw. **β-[Jodamino]-crotonsäureäthylester** $C_6H_{10}O_2NI$ = CH_3·C(:NI)·CH_2·CO_2·C_2H_5 bezw. CH_3·C(NHI):CH·CO_2·C_2H_5. *B.* Durch Einw. von Jod in absol. Äther auf die Natriumverbindung des β-Amino-crotonsäureäthylesters (BENARY, *B.* **46**, 1376). — Blättchen (aus verd. Alkohol). F: 83—84°. — Gegen Alkali ziemlich beständig. Wird durch verd. Schwefelsäure sofort zersetzt, wobei hauptsächlich α-Jod-acetessigsäureäthylester entsteht.

β-Amino-β-ureido-buttersäureäthylester $C_7H_{15}O_3N_3$ = CH_3·C(NH_2)(NH·CO·NH_2)·CH_2·CO_2·C_2H_5. Ist die von MEISTER (*A.* **244**, 242) als CH_3·C(:N·CO·NH_2)·CH_2·C(OH)(NH_2)·O·C_2H_5 bezw. CH_3·C(NH·CO·NH_2): CH·C(OH)(NH_2)·O·C_2H_5 *(S. 659)* formulierte Verbindung $C_7H_{15}O_3N_3$. Zur Konstitution vgl. PHILIPPI, *M.* **34**, 1187. — *B.* Aus β-[Carbäthoxy-amino]-crotonsäureäthylester und alkoh. Ammoniak bei ca. 140° (PH., *M.* **34**, 1189; vgl. MEISTER, *A.* **244**, 242). Aus β-Amino-crotonsäureäthylester und Harnstoff in siedendem absol. Alkohol (PH., *M.* **34**, 1191). In geringer Menge beim Erhitzen von β-Amino-crotonsäureäthylester mit alkoh. Ammoniak auf 160—170° (PH.). Aus β-Ureido-crotonsäureäthylester mit alkoh. Ammoniak bei 100° (MEISTER, *A.* **244**, 247) oder mit Harnstoff in alkoh. Lösung bei 150° (PH., SPENNER, *M.* **36**, 105). — F: 131°; in sehr feiner Verteilung langsam, aber nicht unbeträchtlich löslich in kaltem Wasser (PH.). — Gibt mit verd. Salzsäure NH_4Cl (PH.). Beständig gegen verd. Kalilauge; gibt mit siedender konz. Kalilauge β-Amino-crotonsäureäthylester und NH_3 (PH.; vgl. a. MEISTER, *A.* **244**, 249).

β-Oximino-buttersäureäthylester, Acetessigsäure-äthylester-oxim $C_6H_{11}O_3N$ = CH_3·C(:N·OH)·CH_2·CO_2·C_2H_5 *(S. 657)*. Gibt mit Benzaldehyd und konz. Salzsäure Benzalmethylisoxazolon $\begin{matrix}C_6H_5\cdot CH:C\text{——}C\cdot CH_3\\ \mid\qquad \parallel\\ OC\cdot O\cdot N\end{matrix}$ (Syst. No. 4280) (SCHIFF, *B.* **28**, 2733; vgl. DAINS, GRIFFIN, *Am. Soc.* **35**, 962).

Acetessigesterderivat des Laurinsäurehydrazids $C_{18}H_{34}O_3N_2$ = CH_3·$[CH_2]_{10}$·CO·NH·N:C(CH_3)·CH_2·CO_2·C_2H_5. *B.* Aus Laurinsäurehydrazid und Acetessigester in heißem Alkohol (CURTIUS, *J. pr.* [2] **89**, 512). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: ca. 75°. Leicht löslich in Alkohol, schwer in Äther, unlöslich in Wasser.

Acetessigesterderivat des Malonsäure-amid-hydrazids $C_9H_{15}O_4N_3$ = H_2N·CO·CH_2·CO·NH·N:C(CH_3)·CH_2·CO_2·C_2H_5. *B.* Aus Malonsäure-amid-hydrazid, Acetessigester und einigen Tropfen Wasser (BÜLOW, BOZENHARDT, *B.* **43**, 561). — Nadeln (aus Chloro-

form + Ligroin). Schmeckt süß. Schmilzt bei 118,5° zu einer farblosen Flüssigkeit, die sich bei weiterem Erhitzen gelb färbt, bei 160° Gas entwickelt und bei 162° zu Krystallen erstarrt, die schließlich bei 190—192° zu einer gelben Flüssigkeit schmelzen. Leicht löslich in Wasser und Alkohol, schwerer in Chloroform und Äther, unlöslich in Ligroin. — Einw. von Stickoxyden: BÜ., Bo.

Bis-acetessigester-derivat des Malonsäuredihydrazids $C_{15}H_{24}O_6N_4 = C_2H_5\cdot O_2C\cdot CH_2\cdot C(CH_3):N\cdot NH\cdot CO\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH\cdot N:C(CH_3)\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ *(S. 658)*. Einw. von salpetriger Säure: BÜLOW, BOZENHARDT, *B.* **43**, 555, 558; von Benzoldiazoniumchlorid: BÜ., Bo., *B.* **43**, 236.

Bis-acetessigester-derivat des Adipinsäuredihydrazids $C_{18}H_{30}O_6N_4 = C_2H_5\cdot O_2C\cdot CH_2\cdot C(CH_3):N\cdot NH\cdot CO\cdot [CH_2]_4\cdot CO\cdot NH\cdot N:C(CH_3)\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus Adipinsäuredihydrazid und Acetessigester (CURTIUS, *J. pr.* [2] **91**, 7). — Pulver. F: 125°. Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol, schwerer in Äther und Benzol. — Wird leicht hydrolysiert.

Acetessigsäure-äthylester-semicarbazon $C_7H_{13}O_3N_3 = CH_3\cdot C(:N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2)\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ *(S. 658)*. Vgl. BACKER, *R.* **31**, 27; MICHAEL, *Am. Soc.* **41**, 422.

Acetessigesterderivat des Milchsäurehydrazids $C_9H_{16}O_4N_2 = CH_3\cdot CH(OH)\cdot CO\cdot NH\cdot N:C(CH_3)\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus Milchsäurehydrazid und Acetessigester in Alkohol (CURTIUS, *J. pr.* [2] **95**, 184). — Gelbliche Krystalle (aus Alkohol). Zersetzt sich bei ca. 200°.

Bis-acetessigester-derivat des Weinsäuredihydrazids $C_{16}H_{26}O_8N_4 = C_2H_5\cdot O_2C\cdot CH_2\cdot C(CH_3):N\cdot NH\cdot CO\cdot CH(OH)\cdot CH(OH)\cdot CO\cdot NH\cdot N:C(CH_3)\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus Weinsäuredihydrazid und Acetessigester in Wasser (CURTIUS, *J. pr.* [2] **95**, 217). — Krystallinisches Pulver (aus Alkohol + Äther). F: 151°. Leicht löslich in Alkohol und Eisessig, unlöslich in Äther.

Acetessigsäure-[β.γ-dichlor-propyl]-ester $C_7H_{10}O_3Cl_2 = CH_3\cdot CO\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot CH_2\cdot CHCl\cdot CH_2Cl$. *B.* Beim Einleiten von Chlorwasserstoff in ein Gemisch von Glycerin und Acetessigester (ALPERN, WEIZMANN, *Soc.* **99**, 86). — Gelbes Öl. Kp_{14}: 103—105°.

Acetessigsäureisoamylester $C_9H_{16}O_3 = CH_3\cdot CO\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot C_5H_{11}$ *(S. 659)*. Geht bei der Destillation unter gewöhnlichem Druck zum großen Teil in Dehydracetsäure (Syst. No. 2491) über (KOMNENOS, *M.* **31**, 690).

Glycerin-α.α′-bis-acetoacetat, α.α′-Diacetoacetin $C_{11}H_{16}O_7 = CH_3\cdot CO\cdot CH_2\cdot CO\cdot O\cdot CH_2\cdot CH(OH)\cdot CH_2\cdot O\cdot CO\cdot CH_2\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Aus Glycerin und Acetessigester in Gegenwart von konz. Schwefelsäure (ALPERN, WEIZMANN, *Soc.* **99**, 85). — Gelbes Öl. Kp_{14}: 157—160°. — Wird durch $FeCl_3$ rotbraun gefärbt.

Acetessigsäureamid $C_4H_7O_2N = CH_3\cdot CO\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH_2$ *(S. 659)*. *B.* Beim Einleiten von gasförmigem Ammoniak in eine äther. Lösung von Cyclobutandion-(1.3) (dimerem Keten) bei —10° bis —15° (CHICK, WILSMORE, *Soc.* **97**, 1992). — Krystalle (aus Aceton + Petroläther). F: 54° (korr.). Leicht löslich in Wasser, Alkohol und Eisessig, unlöslich in Äther. — Bei Einw. von NH_3 entsteht ein gelbes Öl (β-Imino-buttersäureamid?), das beim Erhitzen im Wasserstoffstrom auf 110° in 6-Oxo-4-amino-2.4-dimethyl-1.4.5.6-tetrahydropyridin-carbonsäure-(3)-amid(?) (Syst. No. 3442) übergeht.

β-[Oxalimino]-buttersäureamid $C_6H_8O_4N_2 = CH_3\cdot C(:N\cdot CO\cdot CO_2H)\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Aus β-[Oxalimino]-buttersäurenitril in schwach salzsaurer Lösung (v. MEYER, *J. pr.* [2] **90**, 18). — F: 268°.

β.β-Diureido-buttersäure-ureid $C_7H_{14}O_4N_6 = CH_3\cdot C(NH\cdot CO\cdot NH_2)_2\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Aus gleichen Teilen Harnstoff und Acetessigester bei 170° (SCHOLTZ, *Ar.* **253**, 115). — Krystallinisches Pulver (aus Alkohol). Erweicht oberhalb 130°, ist aber erst bei 170° klar geschmolzen. Unlöslich in Aceton, Benzol, Chloroform, leicht löslich in heißem Eisessig, Pyridin, Alkohol und Wasser. — Geht bei 200° unter Verlust von NH_3 in 4.6-Dioxo-2-methylhexahydro-1.3.5-triazin-essigsäure-(2)-ureid (Syst. No. 3940) über.

Verbindung $C_7H_{15}O_3N_3 = CH_3\cdot C(:N\cdot CO\cdot NH_2)\cdot CH_2\cdot C(OH)(NH_2)\cdot O\cdot C_2H_5$ bezw. $CH_3\cdot C(NH\cdot CO\cdot NH_2):CH\cdot C(OH)(NH_2)\cdot O\cdot C_2H_5$ *(S. 659)*. Ist als β-Amino-β-ureido-buttersäureäthylester (S. 230) erkannt worden (PHILIPPI, *M.* **34**, 1189).

β-Imino-butyronitril bezw. **β-Amino-crotonsäure-nitril, Diacetonitril** $C_4H_6N_2 = CH_3\cdot C(:NH)\cdot CH_2\cdot CN$ bezw. $CH_3\cdot C(NH_2):CH\cdot CN$ *(S. 660)*. Zur Darstellung aus Acetonitril vgl. MOHR, *J. pr.* [2] **90**, 196. — Diacetonitril liefert in alkoh. Lösung mit Wasserstoffsuperoxyd und Natronlauge bei 40—60° eine geringe Menge 2.4.6-Trimethyl-3.5-dicyan-1.4-dihydro-pyridin $CH_3\cdot CH\begin{smallmatrix}\diagup C(CN):C\cdot CH_3 \\ \diagdown C(CN):C\cdot CH_3\end{smallmatrix}\!\!>NH$ (DUBSKY, *J. pr.* [2] **93**, 140). Geschwindigkeit des Übergangs von Diacetonitril in Cyanaceton durch Einw. von verd. Schwefelsäure, Oxalsäure und Essigsäure bei 0° und 20°: v. MEYER, *J. pr.* [2] **90**, 34. Diacetonitril

liefert mit wasserfreier Cyanessigsäure bei 140° 6-Amino-2.4-dimethyl-3-cyan-pyridin und eine Verbindung $C_{12}H_{10}O_2N_2$ (?) (Nadeln, die oberhalb 220° unter Zersetzung schmelzen); mit wasserhaltiger Cyanessigsäure entsteht vorwiegend 6-Oxy-2.4-dimethyl-3-cyan-pyridin (v. M., *J. pr.* [2] **90**, 41). Bei der Einw. von Bernsteinsäure auf Diacetonitril in alkoh. Lösung im Rohr bei 150° entsteht 6-Oxy-2.4-dimethyl-3-cyan-pyridin; dieselbe Verbindung entsteht auch bei der Einw. von α-Oxy-carbonsäuren (v. M.). Die Natriumverbindung gibt mit Methyljodid in siedendem Benzol oder absol. Äther β-Imino-α-methyl-buttersäurenitril (MOHR, *J. pr.* [2] **90**, 196). {Bei der Einw. von Oxalester ... (FLEISCHHAUER, *J. pr.* [2] **47**, 391)}; über diese Umsetzung und analoge Reaktionen mit Säureestern vgl. v. M., *J. pr.* [2] **90**, 12; BENARY, SCHMIDT, *B.* **54**, 2157; B., HOSENFELD, *B.* **55**, 3417. Diacetonitril liefert mit o-Amino-acetophenon in Eisessig bei 150° 2.4-Dimethyl-3-cyan-chinolin; reagiert analog mit o-Amino-benzaldehyd (v. M., *J. pr.* [2] **90**, 24).

α-Verbindung $C_8H_{10}N_4$ (F: 85°) *(S. 661)*. Auffassung als

$$\begin{array}{l}CH_3\cdot C:N\cdot N\cdot C(CH_3):CH\cdot CN\\ \quad H_2C\!-\!\!-\!C:NH\end{array}$$

: v. MEYER, *J. pr.* [2] **92**, 186. — Läßt sich in schwach salzsaurer Lösung diazotieren und liefert mit Resorcin einen dunkelrotgelben Farbstoff. Beim Einleiten von Stickoxyden in die alkoh. Lösung entsteht die Verbindung $C_8H_9ON_5$ (s. u.). Liefert mit Essigsäureanhydrid die Verbindung $C_{10}H_{12}ON_4$ (s. u.), mit Phenylisocyanat in Benzol die Verbindung $C_{15}H_{15}ON_5$ (s. u.).

Verbindung $C_8H_9ON_5$. *B.* Aus der α-Verbindung $C_8H_{10}N_4$ beim Einleiten von Stickoxyden in die alkoh. Lösung (v. M., *J. pr.* [2] **92**, 187). — Rot. F: 167° (Zers.). Unzersetzt löslich in Natronlauge.

Verbindung $C_{10}H_{12}ON_4$. *B.* Aus der α-Verbindung $C_8H_{10}N_4$ mit siedendem Essigsäureanhydrid (v. M., *J. pr.* [2] **92**, 188). — Nadeln. F: 140°.

Verbindung $C_{15}H_{15}ON_5$. *B.* Aus der α-Verbindung $C_8H_{10}N_4$ und Phenylisocyanat in Benzol (v. M., *J. pr.* [2] **92**, 188). — Nadeln (aus Alkohol). F: 188°. Sehr wenig löslich in Alkohol, Äther, Benzol.

β-Verbindung $C_8H_{10}N_4$ (F: 105—107°) *(S. 661)*. Konnte nicht wieder erhalten werden (v. M., *J. pr.* [2] **92**, 186).

γ-Verbindung $C_8H_{10}N_4$ (F: 200—201°) *(S. 661)*. Auffassung als

$$\begin{array}{l}CH_3\cdot C:N\cdot N\cdot C(CH_3):CH\\ \quad HC\!=\!=\!C\!-\!NH\!-\!C:NH\end{array}$$

: v. M., *J. pr.* [2] **92**, 186. — Ist in schwach salzsaurer Lösung diazotierbar und liefert mit Resorcin einen dunkelbraunen Farbstoff. Gibt mit siedendem Essigsäureanhydrid die Verbindung $C_{10}H_{12}ON_4$ (s. u.), mit Phenylisocyanat die Verbindung $C_{15}H_{15}ON_5$ (s. u.).

Verbindung $C_{10}H_{12}ON_4$. *B.* Aus der γ-Verbindung $C_8H_{10}N_4$ und siedendem Essigsäureanhydrid (v. M., *J. pr.* [2] **92**, 188). — Nadeln (aus Alkohol). F: 106°.

Verbindung $C_{15}H_{15}ON_5$. *B.* Aus der γ-Verbindung $C_8H_{10}N_4$ und Phenylisocyanat (v. M., *J. pr.* [2] **92**, 188). — Nadeln (aus Alkohol). F: 137°.

Verbindung $C_6H_8ON_2$. Zur Konstitution vgl. BENARY, SCHMIDT, *B.* **54**, 2157; B., HOSENFELD, *B.* **55**, 3417. — *B.* Durch Einw. von Methyljodid bei 130° auf das aus Diacetonitril, Äthylformiat und Kaliumäthylat in Äther entstehende Reaktionsprodukt (v. MEYER, *J. pr.* [2] **90**, 12). — Nadeln (aus Äther + Petroläther). F: 40°.

Verbindung $C_5H_8O_2N_2$. *B.* Aus dem Kaliumsalz, das bei der Einw. von Äthylformiat und Kaliumäthylat auf Diacetonitril entsteht, beim Aufbewahren der wäßr. Lösung oder beim Behandeln mit Chlorwasserstoff in Benzol (v. MEYER, *J. pr.* [2] **90**, 12). — Nadeln (aus Alkohol). F: 269°.

β-[Oxalimino]-buttersäurenitril, [Cyanisopropyliden]-oxamidsäure $C_6H_6O_3N_2 = CH_3\cdot C(:N\cdot CO\cdot CO_2H)\cdot CH_2\cdot CN$ *(S. 661)*. *B.* {Der Äthylester entsteht ... (FLEISCHHAUER, *J. pr.* [2] **47**, 391)}; v. MEYER, *J. pr.* [2] **90**, 18; vgl. BENARY, SCHMIDT, *B.* **54**, 2161). — Krystalle. F: 168° (v. M.). — Geht in schwach salzsaurer Lösung in β-[Oxalimino]-buttersäure-amid (S. 231) über (v. M.). — $AgC_6H_5O_3N_2$ (v. M.).

β-[Chlorimino]-butyronitril (?) $C_4H_5N_2Cl = CH_3\cdot C(:NCl)\cdot CH_2\cdot CN$(?) *(S. 661)*. Liefert mit Anilin in schwach essigsaurer Lösung eine Verbindung $C_{10}H_9N_2Cl$ [= $C_6H_5\cdot NCl\cdot C(CH_3):CH\cdot CN$?] (v. MEYER, *J. pr.* [2] **92**, 190).

[β-Jodimino]-butyronitril (?) $C_4H_5N_2I = CH_3\cdot C(:NI)\cdot CH_2\cdot CN$(?). *B.* Aus Diacetonitril mit einer Lösung von Jod in KI-Lösung (v. MEYER, *J. pr.* [2] **92**, 189). — Zersetzlicher Niederschlag. F: 85°.

Acetessigsäure-semicarbazid-semicarbazon $C_6H_{12}O_3N_6 = CH_3\cdot C(:N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2)\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Aus Cyclobutandion-(1.3) (dimerem Keten) und Semicarbazidhydrochlorid in Gegenwart von Natriumacetat (CHICK, WILSMORE, *Soc.* **97**, 1991). —

Krystalle (aus Wasser). F: 217—218° (unter geringer Zersetzung). Sehr leicht löslich in verd. Salzsäure, schwer in kaltem Wasser, unlöslich in organischen Mitteln. — Wird durch siedendes Wasser zersetzt.

Substitutionsprodukte der Acetessigsäure.

α-Chlor-acetessigsäureäthylester $C_6H_9O_3Cl = CH_3\cdot CO\cdot CHCl\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ *(S. 662)*. *B.* Zur Bildung aus Acetessigester und Sulfurylchlorid (ALLIHN, *B.* 11, 567) vgl. DEY, *Soc.* 107, 1646. — Kp_{30}: 105—110° (D.). — Zersetzt sich bei mehrjährigem Aufbewahren unter Bildung von Oxalsäure (v. KONEK-NORWALL, *B.* 51, 391). Synthese von Cumarinen aus α-Chlor-acetessigsäureäthylester und Phenolen: DEY, *Soc.* 107, 1629, 1646.

γ-Chlor-acetessigsäureäthylester $C_6H_9O_3Cl = CH_2Cl\cdot CO\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ *(S. 663)*. *B.* Durch Einw. von Magnesium auf Chloressigsäureäthylester in Äther in Gegenwart einer Spur Jod (ALEXANDROW, *B.* 46, 1022). — Kp_{14}: ca. 107°. D_4^{17}: 1,2176. n_D^{17}: 1,4546. — Gibt mit Eisenchlorid eine rote Färbung. — $Cu(C_6H_8O_3Cl)_2$. F: 168—169° (Zers.). Schwer löslich in Wasser, leichter in Alkohol, leicht in Äther und warmem Benzol. — Magnesiumsalz. Schwer löslich in Wasser, ziemlich leicht in Äther.

α.α-Dichlor-acetessigsäureäthylester $C_6H_8O_3Cl_2 = CH_3\cdot CO\cdot CCl_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ *(S. 663)*. *B.* Aus Acetessigester und 2 Mol Phenyljodidchlorid bei 60—80° (SACHS, *M.* 34, 1414). — Kp_{753}: 207°; Kp_{21}: 99°.

γ.γ-Dichlor-acetessigsäureäthylester $C_6H_8O_3Cl_2 = CH_2Cl\cdot CO\cdot CHCl\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus Chloressigsäureäthylester durch Einw. von alkoholfreiem Natriumäthylat in absol. Äther (WISLICENUS, *B.* 43, 3532). — Riecht stechend. F: 18—20°. Kp_{15}: 118—120°. — Wird durch verd. Schwefelsäure unter Bildung von α.α'-Dichlor-aceton gespalten. Gibt eine intensiv kirschrote $FeCl_3$-Reaktion. — $Cu(C_6H_7O_3Cl_2)_2$. Grüne Nadeln (aus Benzol). F: 149° (Zers.).

α-Brom-acetessigsäureäthylester $C_6H_9O_3Br = CH_3\cdot CO\cdot CHBr\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ *(S. 664)*. Enthält in flüssigem Zustand 4% Enol (K. H. MEYER, *A.* 380, 241). — *B.* Aus Acetessigester und N-Brom-acetamid in Äther unter Kühlung (WOHL, *B.* 52, 62). — Kp_{18}: 106—108° (W.); Kp_{10}: 94—99°; $D_4^{14,05}$: 1,4294; $n_\alpha^{14,05}$: 1,4608; $n_D^{14,05}$: 1,463; $n_\beta^{14,05}$: 1,4707; $n_\gamma^{14,05}$: 1,4766 (v. AUWERS, AUFFENBERG, *B.* 50, 949). — Wird in alkoh. Lösung durch Jodwasserstoff zu Acetessigester reduziert (K. H. MEYER, *A.* 380, 217).

γ-Brom-acetessigsäureäthylester $C_6H_9O_3Br = CH_2Br\cdot CO\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ *(S. 664)*. *B.* Durch Einw. von Bromessigsäuremethylester auf die Magnesiumverbindung des Bromessigsäureäthylesters in siedendem Äther (RÖTTINGER, WENZEL, *M.* 34, 1873). — Kp_{42}: 120—123° (R., W.); Kp_{10}: 110—115° (CHICK, WILSMORE, *Soc.* 97, 1988); Kp_{16}: 115—119°; $D_4^{17,85}$: 1,5278; $n_\alpha^{18,1}$: 1,4802; $n_D^{18,1}$: 1,483; $n_\beta^{18,1}$: 1,4915; $n_\gamma^{18,1}$: 1,4983 (v. AUWERS, AUFFENBERG, *B.* 50, 949).

γ-Brom-acetessigsäureisopropylester $C_7H_{11}O_3Br = CH_2Br\cdot CO\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Durch Einw. von Bromessigsäuremethylester auf die Magnesiumverbindung des Bromessigsäureisopropylesters in Äther (RÖTTINGER, WENZEL, *M.* 34, 1874). — Kp_{17}: 85—95°. Leicht löslich in Alkohol und Äther, unlöslich in kaltem Wasser. Leicht löslich in Sodalösung. — Wird durch heißes Wasser zersetzt. Färbt wäßr. $FeCl_3$-Lösung dunkelkirschrot.

γ-Brom-acetessigsäureisobutylester $C_8H_{13}O_3Br = CH_2Br\cdot CO\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Aus Bromessigsäuremethylester und der Magnesiumverbindung des Bromessigsäureisobutylesters in Äther (RÖTTINGER, WENZEL, *M.* 34, 1878). — Nicht rein erhalten. Fast farbloses, scharf riechendes Öl. Zersetzt sich bei der Vakuumdestillation zum großen Teil in Bromaceton und andere Produkte.

γ-Brom-acetessigsäurebromid $C_4H_4O_2Br_2 = CH_2Br\cdot CO\cdot CH_2\cdot COBr$. *B.* Aus Cyclobutandion-(1.3) (dimerem Keten) und Brom in CCl_4 (CHICK, WILSMORE, *Soc.* 97, 1987). — Zersetzliche Flüssigkeit. Kp_5: 105—110°. — Liefert mit Alkohol γ-Brom-acetessigsäureäthylester, mit 1 Mol Anilin γ-Brom-acetessigsäureanilid.

α.α-Diazido-acetessigsäureäthylester $C_6H_8O_3N_6 = CH_3\cdot CO\cdot C(N_3)_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus α.α-Dichlor-acetessigester und Natriumazid in wäßrig-alkoholischer Lösung (FORSTER, NEWMAN, *Soc.* 97, 1367). — Stechend riechende Flüssigkeit. $Kp_{0,9}$: 81—82°. — Geht bei längerem Aufbewahren in eine bei 91° schmelzende Substanz über, die auch beim Aufbewahren von Diazidoessigsäureäthylester entsteht. Wird durch konz. Schwefelsäure oder durch $SnCl_2$ und Salzsäure heftig zersetzt. Gibt mit 30%iger Kalilauge Stickstoff, Kaliumcyanid und Kaliumazid.

Abkömmling der Thioacet-essigsäure $CH_3\cdot CS\cdot CH_2\cdot CO_2H$.

Thioacet-essigsäureäthylester bezw. **β-Mercapto-crotonsäureäthylester** $C_6H_{10}O_2S = CH_3\cdot CS\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ bezw. $CH_3\cdot C(SH):CH\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Man läßt β-Chlor-crotonsäureäthylester zu einer siedenden alkoh. Lösung von KSH zufließen (SCHEIBLER, BUBE, *B.* 48, 1451). — $CuC_6H_9O_2S$. Gelb, amorph. Unlöslich außer in Chloroform.

3. ***3-Oxo-propan-carbonsäure-(1), γ-Oxo-buttersäure, Succinaldehydsäure, Bernsteinsäurehalbaldehyd, β-Formyl-propionsäure, β-Aldehydo-propionsäure*** $C_4H_6O_3$ = OHC·CH_2·CH_2·CO_2H *(S. 667)*. *B.* Aus γ-Azido-buttersäure-äthylester bei der Einw. von siedender konz. Salzsäure (CURTIUS, *B.* **45**, 1076). Aus neutralem d-glutaminsaurem Natrium bei Einw. des Natriumsalzes von p-Toluolsulfonsäure-chloramid in wäßr. Lösung erst bei Zimmertemperatur, schließlich bei 50° (DAKIN, *Biochem. J.* **11**, 84). — *Darst.* Durch Kochen des Formylbernsteinsäurediäthylesters mit einer 3%igen wäßr. Oxalsäurelösung (CARRIÈRE, *C. r.* **154**, 1174; *A. ch.* [9] **17**, 70). — Kp_{15}: 142—143° (CA.). — Geht beim Aufbewahren nicht in eine dimolekulare Form (HARRIES, ALEFELD, *B.* **42**, 163; HA., HIMMELMANN, *B.* **42**, 166) über, sondern in ein trimolekulares Produkt (s. u.) (CA.; BLAISE, CA., *C. r.* **156**, 239). Wird durch Hefesaft in Bernsteinsäure übergeführt (NEUBERG, RINGER, *Bio. Z.* **91**, 133).

p-Nitro-phenylhydrazon $C_{10}H_{11}O_4N_3$. F: 177° (HARRIES, *B.* **45**, 2585), 180—181° (CARRIÈRE, *C. r.* **154**, 1174), 185—187° (DAKIN, *Biochem. J.* **11**, 84).

Das als dimolekulare β-Aldehydo-propionsäure $C_8H_{12}O_6$ *(S. 667)* beschriebene Produkt ist in Wirklichkeit trimolekulare β-Aldehydo-propionsäure $C_{12}H_{18}O_9$ = $(C_4H_6O_3)_3$ = $HO_2C·CH_2·CH_2·CH\langle\begin{matrix}O—CH—CH_2·CH_2·CO_2H\\ \quad\quad >O\\ O—CH—CH_2·CH_2·CO_2H\end{matrix}$ (?); jedoch beziehen sich die Angaben von HARRIES zum Teil auch auf die Verbindung $C_8H_{10}O_5$ (s. u.) (BLAISE, CARRIÈRE, *C. r.* **156**, 239; CA., *A. ch.* [9] **17**, 79; vgl. a. CA., *C. r.* **154**, 1174; HARRIES, *B.* **45**, 2584). — *B.* Die Polymerisation wird durch Zusatz eines Tropfens Schwefelsäure beschleunigt. — F: 167° (bei raschem Erhitzen auf Quecksilber), 148—149° (im Capillarrohr). Schwer löslich in Äther und Essigester. — Geht bei der Destillation im Vakuum zu ca. 75% in die monomolekulare β-Aldehydo-propionsäure über, zu ca. 25% in die Verbindung $C_8H_{10}O_5$ (s. u.). Gibt Aldehydreaktionen in der Wärme sofort, in der Kälte erst nach einiger Zeit.

Verbindung $C_8H_{10}O_5$ = O·CO·CH_2·CH_2·CH·O·CH·CH_2·CH_2·CO·O (?). Zur Konstitution vgl. CARRIÈRE, *A. ch.* [9] **17**, 84. — *B.* Entsteht bei der Destillation der trimolekularen β-Aldehydo-propionsäure im Vakuum, neben der monomolekularen β-Aldehydo-propionsäure (CARRIÈRE, *C. r.* **154**, 1174; *A. ch.* [9] **17**, 82, 84; BLAISE, CA., *C. r.* **156**, 239). — Nadeln (aus Alkohol). F: 147°.

Oxim der β-Aldehydo-propionsäure $C_4H_7O_3N$ = HO·N:CH·CH_2·CH_2·CO_2H. F: 102° bis 103° (CARRIÈRE, *C. r.* **154**, 1174; *A. ch.* [9] **17**, 76).

Semicarbazon der β-Aldehydo-propionsäure $C_5H_9O_3N_3$ = H_2N·CO·NH·N:CH·CH_2·CH_2·CO_2H *(S. 668)*. F: 177—178° (DAKIN, *Biochem. J.* **11**, 84), 178—179° (HARRIES, *B.* **45**, 2585), 194—195° (geringe Zersetzung; rasch auf Quecksilber erhitzt) (CARRIÈRE, *C. r.* **154**, 1174; *A. ch.* [9] **17**, 75).

β-Aldehydo-propionsäureäthylester $C_6H_{10}O_3$ = OHC·CH_2·CH_2·CO_2·C_2H_5. *B.* Durch Veresterung der monomolekularen und der trimolekularen β-Aldehydo-propionsäure mit Alkohol in Gegenwart von HCl (CARRIÈRE, *C. r.* **154**, 1175; *A. ch.* [9] **17**, 99). Aus γ-Azido-buttersäureäthylester bei Einw. von siedender konz. Salzsäure (CURTIUS, *B.* **45**, 1076). — Kp_{12}: 84° (CA.).

γ.γ-Diäthoxy-buttersäureäthylester, Äthylester des β-Aldehydo-propionsäure-diäthylacetals $C_{10}H_{20}O_4$ = $(C_2H_5·O)_2$CH·CH_2·CH_2·CO_2·C_2H_5 *(S. 668)*. *B.* Durch Veresterung der β-Aldehydo-propionsäure mit Alkohol in Gegenwart von Salzsäure, neben Aldehydo-propionsäureäthylester (CARRIÈRE, *C. r.* **154**, 1175; *A. ch.* [9] **17**, 99). — Kp_{12}: 101—102°.

Oxim des β-Aldehydo-propionsäureäthylesters $C_6H_{11}O_3N$ = HO·N:CH·CH_2·CH_2·CO_2·C_2H_5. Kp_{14}: 139° (CARRIÈRE, *C. r.* **154**, 1175; *A. ch.* [9] **17**, 101).

γ-Oxo-butyronitril, β-Cyan-propionaldehyd C_4H_5ON=OHC·CH_2·CH_2·CN *(S. 668)*. Die Verbindung von CHAUTARD (*A. ch.* [6] **16**, 182) ist als α-Cyan-propionaldehyd erkannt worden (DAWSON, MARSHALL, *Soc.* **105**, 387).

4. ***1-Oxo-propan-carbonsäure-(2), α-Formyl-propionsäure, α-Aldehydo-propionsäure*** bezw. ***1-Oxy-propen-(1)-carbonsäure-(2), β-Oxy-α-methyl-acrylsäure*** $C_4H_6O_3$ = OHC·CH(CH_3)·CO_2H bezw. HO·CH:C(CH_3)·CO_2H.

α-Formyl-propionsäureäthylester $C_6H_{10}O_3$ = OHC·CH(CH_3)·CO_2·C_2H_5 *(S. 669)*. Zur Darstellung aus Ameisensäureäthylester und Propionsäureäthylester nach WISLICENUS (*B.* **20**, 2934) vgl. auch WHEELER, MC FARLAND, *Am.* **43**, 22. — Kp_{13}: 52,5° (v. AUWERS, *A.* **415**, 220). D_4^{20}: 1,024; $n_\alpha^{16,1}$: 1,4256; $n_D^{16,1}$: 1,429; $n_\beta^{16,1}$: 1,4360; $n_\gamma^{16,1}$: 1,4427 (v. AU.).

α-Formyl-propionsäurenitril, **α-Cyan-propionaldehyd** $C_4H_5ON = OHC \cdot CH(CH_3) \cdot CN$ wurde von CHAUTARD (*A. ch.* [6] **16**, 182) fälschlich als β-Cyan-propionaldehyd *(Hptw. Bd. III, S. 668)* beschrieben (DAWSON, MARSHALL, *Soc.* **105**, 387).

4. Oxocarbonsäuren $C_5H_8O_3$.

1. ***1-Oxo-butan-carbonsäure-(1), α-Oxo-n-valeriansäure, Butyrylameisensäure*** $C_5H_8O_3 = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CO_2H$ *(S. 669)*. *B.* Aus dem Äthylester durch Verseifung mit siedender 5%iger wäßr. Oxalsäure-Lösung (BLAISE, *C. r.* **157**, 1443; *Bl.* [4] **19**, 16). — Kp_{12}: 79°. — Gibt mit Benzaldehyd und β-Naphthylamin in heißem Alkohol β-Äthyl-α-phenyl-naphthocinchoninsäure (s. nebenstehende Formel) (Syst. No. 3268) (BL., *Bl.* [4] **19**, 17).

[Formel: Naphthalin-Ringsystem mit CO_2H, $C=C \cdot C_2H_5$, $N=C \cdot C_6H_5$]

Phenylhydrazon $C_{11}H_{14}O_2N_2$. F: 101—102° (BL., *Bl.* [4] **19**, 17).

p-Nitro-phenylhydrazon $C_{11}H_{13}O_4N_3$. F: 205° (BL., *C. r.* **157**, 1443; *Bl.* [4] **19**, 17).

α-Oximino-n-valeriansäure $C_5H_9O_3N = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C(:N \cdot OH) \cdot CO_2H$ *(S. 670)*. *B.* Aus α-Oximino-n-valeriansäureäthylester beim Schütteln mit 2 Mol 1 n-Natronlauge (SCHMIDT, DIETERLE, *A.* **377**, 47). — F: 144° (Zers.). Leicht löslich in Alkohol und Wasser, weniger leicht in Benzol.

Semicarbazon der α-Oxo-n-valeriansäure $C_6H_{11}O_3N_3 = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C(CO_2H):N \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2$. Krystallines Pulver. F: 220° (Zers.) (BLAISE, *C. r.* **157**, 1443; *Bl.* [4] **19**, 17).

α-Oxo-n-valeriansäureäthylester $C_7H_{12}O_3 = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ *(S. 670)*. *B.* Durch Kochen von 4.4-Dimethyl-2-propyl-1.3-dioxolon-(5)-carbonsäure-(2)-äthylester $C_2H_5 \cdot O_2C \cdot CH(C_3H_7) \cdot O$ / O—CO—$C(CH_3)_2$ (Syst. No. 2895) mit alkoh. Salzsäure (BLAISE, *C. r.* **157**, 1442; *Bl.* [4] **19**, 14, 16). — Kp_{11}: 70,5°. Riecht wie Brenztraubensäureäthylester.

Phenylhydrazon $C_{13}H_{18}O_2N_2$. F: 80—81° (BL., *Bl.* [4] **19**, 16).

α.α-Diäthoxy-n-valeriansäureäthylester $C_{11}H_{22}O_4 = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C(O \cdot C_2H_5)_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Aus Orthoameisensäuretriäthylester und Butyrylameisensäureäthylester in Gegenwart einer geringen Menge konz. Schwefelsäure (BLAISE, *C. r.* **157**, 1443; *Bl.* [4] **19**, 15, 16). Als Nebenprodukt bei der Verseifung von 4.4-Dimethyl-2-propyl-1.3-dioxolon-(5)-carbonsäure-(2)-äthylester $C_2H_5 \cdot O_2C \cdot CH(C_3H_7) \cdot O$ / O—CO—$C(CH_3)_2$ (Syst. No. 2895) mit siedender alkoh. Salzsäure (BL.). — Kp_{11}: 96°.

α-Oximino-n-valeriansäureäthylester $C_7H_{13}O_3N = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C(:N \cdot OH) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ *(S. 670)*. *B.* Aus α-Nitroso-n-valeriansäureäthylester bei längerem Aufbewahren (SCHMIDT, DIETERLE, *A.* **377**, 46).

α-Oxo-n-valeriansäureamid $C_5H_9O_2N = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CO \cdot NH_2$ *(S. 670)*. F: 108° (BARGER, EWINS, *Soc.* **97**, 292). Sublimiert im Vakuum bei Wasserbadtemperatur.

α-Oxo-n-valeriansäurenitril $C_5H_7ON = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CN$ *(S. 671)*. *B.* Aus Buttersäurechlorid und HCN in Äther bei Gegenwart von Pyridin (BARGER, EWINS, *Soc.* **97**, 292).

2. ***2-Oxo-butan-carbonsäure-(1), β-Oxo-n-valeriansäure, Propionylessigsäure*** $C_5H_8O_3 = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CO_2H$.

Äthylester $C_7H_{12}O_3 = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ *(S. 671)*. *B.* Zur Bildung aus $C_2H_5 \cdot MgI$ und Cyanessigsäureäthylester nach BLAISE (*C. r.* **132**, 978) vgl. WILLSTÄTTER, CLARKE, *B.* **47**, 298. In geringer Menge bei Einw. von 3 Atomen Natrium auf 1 Mol Äthylpropionat und 3 Mol Äthylacetat (WAHL, *C. r.* **152**, 97; *A. ch.* [8] **23**, 553; WA., DOLL, *Bl.* [4] **13**, 267). — Kp_9: 75—78° (WA., D.); Kp_{11}: 78° (WI., CL.); Kp_{17}: 88—90° (WA.). — Die Natriumverbindung gibt bei Einw. von Jod α.α′-Dipropionyl-bernsteinsäurediäthylester (WI., CL.). Der Ester bildet bei der Einw. von Stickoxyden in Gegenwart von Essigsäureanhydrid Propionylglyoxylsäureäthylester (WA., D., *C. r.* **154**, 1237; *Bl.* [4] **13**, 341).

3. ***3-Oxo-butan-carbonsäure-(1), γ-Oxo-n-valeriansäure, β-Acetylpropionsäure, Lävulinsäure*** $C_5H_8O_3 = CH_3 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ *(S. 671)*. *B.* Bei der Oxydation von 1-Methyl-cyclobuten-(1) mit 3%iger $KMnO_4$-Lösung (FAWORSKY, BATALIN, Ж. **46**, 727; *B.* **47**, 1649; FILIPOW, *J. pr.* [2] **93**, 171). Aus gewöhnlichem Methylheptenon in Wasser bei Einw. von Sauerstoff im Sonnenlicht (CIAMICIAN, SILBER, *B.* **46**, 3082; *R. A. L.* [5] **22** II, 346) oder bei Einw. von Ozon und Kochen des erhaltenen Ozonids mit Wasser (HARRIES, *A.* **374**, 346). Durch Einw. von siedendem Wasser auf das Ozonid des Natur-

kautschuks (HA., *B.* **45**, 944), des Isoprenkautschuks (HA., *A.* **383**, 202) und des Farnesols (HA., HAARMANN, *B.* **46**, 1741). Bei 7-stdg. Erhitzen von α.β.γ.α'-Tetraoxy-pimelinsäure mit rauchender Salzsäure im Rohr auf 145° (BORSCHE, *B.* **49**, 2540). — *Darst.* Man erhitzt 500 g Rohrzucker in 1 l Wasser 10 Stunden mit 200 cm^3 rauchender Salzsäure im siedenden Wasserbad, filtriert, dampft das Filtrat auf 400—500 cm^3 ein und extrahiert mit Äther; Ausbeute ca. 95 g (LOSANITSCH, *M.* **35**, 303; vgl. a. Organic Syntheses **9** [New York 1929], S. 50). — Kp_{10}: 137—139° (Organ. Synth.); Kp_{14}: 143—147° (Lo.), 153° (v. AUWERS, HEINZE, *B.* **52**, 593). D_4^{15}: 1,1447 (v. AU., H.); D_4^{25}: 1,1351; D_4^{50}: 1,1140; D_4^{75}: 1,0924 (JAEGER, *Z. anorg. Ch.* **101**, 66). Oberflächenspannung zwischen 25,5° (39,7) und 115° (32,9 dyn/cm): JAE. $n_\alpha^{15,8}$: 1,4394; $n_D^{15,8}$: 1,442; $n_\beta^{15,8}$: 1,4476; $n_\gamma^{15,8}$: 1,4527 (v. AU., H.). Elektrische Leitfähigkeit wäßr. Lösungen zwischen 0° und 65°: WIGHTMAN, JONES, *Am.* **46**, 77; **48**, 330. Elektrolytische Dissoziationskonstante k bei 25°: $2,4\times10^{-5}$ (WI., JO., *Am.* **46**, 110). Magnetische Rotation einer wäßr. Lösung: SCHWERS, *C.* **1913** I, 498. — Lävulinsäure liefert bei der Einw. ultravioletter Strahlen ein aus 30 Vol.-% CO_2, 33 Vol.-% Kohlenwasserstoffen und 37 Vol.-% CO bestehendes Gasgemisch (BERTHELOT, GAUDECHON, *C. r.* **152**, 264); diese Reaktion wird durch die Gegenwart einer geringen Menge von Uransalzen beschleunigt (B., G., *C. r.* **157**, 333). Bei der elektrolytischen Reduktion entsteht in alkal. Lösung γ-Oxy-n-valeriansäure, in saurer Lösung n-Valeriansäure (TAFEL, EMMERT, *Z. El. Ch.* **17**, 570). γ-Oxy-n-valeriansäure entsteht auch bei der Reduktion von Lävulinsäure mit Natrium und Alkohol (LOSANITSCH, *M.* **35**, 302). Lävulinsäure gibt mit 1 Mol Hydrazinhydrat 6-Oxo-3-methyl-1.4.5.6-tetrahydro-pyridazin (WOLFF, *A.* **394**, 98; vgl. CURTIUS, *J. pr.* [2] **50**, 522; POPPENBERG, *B.* **34**, 3263). Gibt beim Erhitzen mit P_2S_3 u. a. α-Methyl-thiophen (KUES, PAAL, *B.* **19**, 556; SILBERRAD, *C.* **1911** II, 1841; WLASTELIZA, Ж. **46**, 792; *C.* **1915** I, 837). Kinetik der Veresterung mit Methanol und Alkohol in Gegenwart von HCl bei 15°: SUDBOROUGH, *Soc.* **101**, 1230, 1234. Das Natriumsalz gibt mit Anisaldehyd und Essigsäureanhydrid auf dem Wasserbade Bis-{5-oxo-2-methyl-4-[p-methoxy-benzyliden]-tetrahydrofuryl-(2)}-äther (Formel I)

```
     CH3·O·C6H4·CH:C———CH2          H2C———C:CH·C6H4·O·CH3
I.                |     |            |     |
                 OC—O—C(CH3)—O—(CH3)C—O—CO
```

(BORSCHE, *B.* **48**, 843). Lävulinsaures Natrium gibt mit Phthalsäureanhydrid in Gegenwart von Essigsäureanhydrid auf dem Wasserbade, besser bei 125—130° die Verbindung der Formel II (Syst. No. 2766) (Bo., *B.* **47**, 2720). —

```
         HC———C==C———C6H4
II.      ‖    |    |      |
     CH3·C—O—CO    O—CO—
```

Nachweis von Lävulinsäure als p-Nitro-benzylester (F: 60,5—61°): LYONS, REID, *Am. Soc.* **39**, 1731. Nachweis mit einer 10%igen Lösung von Phenylhydrazin in wäßriger schwefliger Säure: BÖESEKEN, *C.* **1910** II, 1836. — $NaC_5H_7O_3$. Elektrische Leitfähigkeit wäßr. Lösungen zwischen 0° und 65°: WIGHTMAN, JONES, *Am.* **46**, 66; **48**, 324. — Brucinsalz $C_{23}H_{26}O_4N_2+C_5H_8O_3+4H_2O$. Krystalle. F: 58°; schäumt bei 112—114° heftig auf (HILDITCH, *Soc.* **99**, 225, 235). $[\alpha]_D^{20}$: —34,40° (c = 5 in Chloroform).

Lävulinsäuremethylester $C_6H_{10}O_3 = CH_3\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot CH_3$ *(S. 675)*. Kinetik der Verseifung durch verd. Salzsäure bei 15°: SUDBOROUGH, *Soc.* **101**, 1237. — Phenylhydrazon $C_{12}H_{16}O_2N_2$. F: 105—106° (HARRIES, *A.* **406**, 223).

Lävulinsäureäthylester $C_7H_{12}O_3 = CH_3\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ *(S. 675)*. *Darst.* 310 g Lävulinsäure werden in 600 cm^3 absol. Alkohol mit 30 cm^3 gesättigter absolut-alkoholischer Salzsäure 24 Stunden gekocht, der Alkohol wird am Wasserbade abdestilliert, der Rückstand in Äther aufgenommen und mit $NaHCO_3$ geschüttelt; die Reinigung erfolgt durch Destillation; Ausbeute 325 g (RUZIČKA, *B.* **50**, 1367). — Kp_{15}: 95° (v. AUWERS, *B.* **44**, 3533). $D_4^{16,2}$: 1,0168; $n_\alpha^{16,2}$: 1,4219; $n_D^{16,2}$: 1,4242; $n_\beta^{16,2}$: 1,4295; $n_\gamma^{16,2}$: 1,4341 (v. AU.). Ultraviolette Absorption in wäßriger und alkoholischer Lösung: BIELECKI, HENRI, *C. r.* **158**, 567, 867; *B.* **47**, 1713. — Kinetik der Verseifung mit verd. Salzsäure bei 15°: SUDBOROUGH, *Soc.* **101**, 1237; bei 25°: PALOMAA, *C.* **1913** II, 1956. Lävulinsäureäthylester gibt mit Allylbromid und Magnesium 4-Methyl-7-allyl-decadien-(1.9)-diol-(4.7) (SCHTSCHERIZA, Ж. **44**, 1853; *C.* **1913** I, 1411).

Lävulinsäurehydrazid $C_5H_{10}O_2N_2 = CH_3\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH\cdot NH_2$ *(S. 676)*. Die Verbindung von CURTIUS (*J. pr.* [2] **50**, 522) ist als 6-Oxo-3-methyl-1.4.5.6-tetrahydropyridazin mit 1 Mol Krystallwasser erkannt worden (WOLFF, *A.* **394**, 98).

α-Brom-lävulinsäuremethylester $C_6H_9O_3Br = CH_3\cdot CO\cdot CH_2\cdot CHBr\cdot CO_2\cdot CH_3$. Farblose, leicht dunkel werdende Flüssigkeit. Kp_{12}: 86—88° (PAULY, GILMOUR, WILL, *A.* **403**, 150 Anm.).

β-Brom-lävulinsäuremethylester $C_6H_9O_3Br = CH_3\cdot CO\cdot CHBr\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot CH_3$. Kp_{12}: 104—106°; D_4^{20}: 1,430 (PAULY, GILMOUR, WILL, *A.* **403**, 150 Anm.).

β.δ-Dibrom-lävulinsäuremethylester $C_6H_8O_3Br_2 = CH_2Br\cdot CO\cdot CHBr\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot CH_3$. Kp_{12}: 144—146°; D_4^{20}: 1,811 (PAULY, GILMOUR, WILL, *A.* **403**, 150 Anm.).

4. ***3-Oxo-butan-carbonsäure-(2). α-Acetyl-propionsäure, α-Methyl-acetessigsäure*** $C_5H_8O_3 = CH_3\cdot CO\cdot CH(CH_3)\cdot CO_2H$.

α-Methyl-acetessigsäuremethylester $C_6H_{10}O_3 = CH_3\cdot CO\cdot CH(CH_3)\cdot CO_2\cdot CH_3$ *(S. 679)*. Enthält in geschmolzenem Zustand 3% Enol (MEYER, *A.* **380**, 241; *B.* **45**, 2850). — Kp_{18}: 75,5° (JAEGER, *Z. anorg. Ch.* **101**, 76); Kp_{20}: 80°; $D_4^{23,3}$: 1,0308 (v. AUWERS, *B.* **46**, 507). D_4^{25}: 1,0247; D_4^{50}: 0,9991; D_4^{75}: 0,9732 (J.). Oberflächenspannung zwischen —71° (46,5) und +156° (20,4 dyn/cm): J. $n_\alpha^{23,8}$: 1,4142; $n_D^{23,8}$: 1,416; $n_\beta^{23,8}$: 1,4218; $n_\gamma^{23,8}$: 1,4265 (v. AU.). — Gibt mit Thiophenol in Gegenwart von P_2O_5 2.3-Dimethyl-thiochromon (SIMONIS, ELIAS, *B.* **49**, 771), mit 3.5-Dimethyl-phenol und P_2O_5 2.3.5.7-Tetramethyl-chromon (S., HEROVICI, *B.* **50**, 787). Gibt mit α-Brom-propionsäuremethylester bei Gegenwart von Natriummethylat α.α'-Dimethyl-α-acetyl-bernsteinsäuredimethylester (WILLSTÄTTER, BROSSA, *B.* **44**, 2192). Mit Äthylendiaminhydrat entsteht in siedendem Methanol N.N'-Äthylen-bis-[β-imino-α-methyl-buttersäuremethylester] (Syst. No. 343) (ROBINSON, *Soc.* **109**, 1045).

α-Methyl-acetessigsäureäthylester $C_7H_{12}O_3 = CH_3\cdot CO\cdot CH(CH_3)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ *(S. 679)*. *B.* Durch Reduktion von Oxymethylenacetessigester oder Äthoxymethylenacetessigester mit Wasserstoff in Gegenwart von Palladium (KÖTZ, SCHAEFFER, *B.* **45**, 1953; *J. pr.* [2] **88**, 631; J. D. RIEDEL, D.R.P. 266405; *C.* **1913** II, 1716; *Frdl.* **11**, 1184). Aus β-Diäthylamino-crotonsäureäthylester und CH_3I entsteht in 20 Tagen ein Produkt, das beim Erwärmen mit Wasser α-Methyl-acetessigsäureäthylester liefert (ROBINSON, *Soc.* **109**, 1043). — Kp_{12}: 75,5—76,5° (v. AUWERS, *B.* **46**, 504). D_4^{18}: 1,0008; $n_\alpha^{17,8}$: 1,4188; $n_D^{17,8}$: 1,420; $n_\beta^{17,8}$: 1,4267; $n_\gamma^{17,8}$: 1,4315 (v. AU.). Ultraviolettes Absorptionsspektrum in Wasser, Hexan, Alkohol und alkoh. Natriumäthylat-Lösung: HANTZSCH, *B.* **43**, 3073. Magnetische Susceptibilität: PASCAL, *Bl.* [4] **7**, 19; **9**, 812; *A. ch.* [8] **19**, 54. — Liefert mit Wasser bei 250° Methyläthylketon (MEERWEIN, *A.* **398**, 249). Gibt mit Phenol bezw. dessen Substitutionsprodukten und Kresolen in Gegenwart von P_2O_5 2.3-Dimethyl-chromon bezw. dessen Substitutionsprodukte und Homologe (PETSCHEK, SIMONIS, *B.* **46**, 2015; SI., *B.* **50**, 783; SI., SCHUHMANN, *B.* **50**, 1144).

Semicarbazon $C_8H_{15}O_3N_3 = H_2N\cdot CO\cdot NH\cdot N{:}C(CH_3)\cdot CH(CH_3)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. Schwach blaue Krystalle. F: 183—187° (Zers.) (MICHAEL, *Am. Soc.* **41**, 422), 183° (KÖTZ, SCHAEFFER, *J. pr.* [2] **88**, 631).

α-Methyl-acetessigsäurenitril, α-Acetyl-propionitril $C_5H_7ON = CH_3\cdot CO\cdot CH(CH_3)\cdot CN$ *(S. 680)*. *B.* Aus β-Amino-α-methyl-crotonsäurenitril (s. u.) beim Schütteln mit 5 n-Schwefelsäure (MOHR, *J. pr.* [2] **90**, 198). — Farblose Flüssigkeit. Riecht ähnlich wie Brenztraubensäure und erregt bei längerem Einatmen Kopfschmerzen. Kp_{19}: 78°; Kp_{745}: 182—184° (geringe Zersetzung). D_4^{20}: 0,9769. $n_D^{16,8}$: 1,4238. Mischbar mit Alkohol, Äther, Benzol und Chloroform; schwer löslich in kaltem Wasser und verd. Mineralsäuren, leicht in verdünnten kalten Laugen. — $FeCl_3$ färbt die alkoh. Lösung schwarzgrün, die Lösung wird beim Erwärmen gelb und trüb. Methylacetessigsäurenitril liefert mit Diäthylamin eine zerfließliche krystallinische Verbindung. Mit Piperidin entsteht ein Additionsprodukt (s. Syst. No. 3038).

β-Imino-α-methyl-buttersäurenitril bezw. **β-Amino-α-methyl-crotonsäurenitril, „Acetopropiodinitril"** $C_5H_8N_2 = CH_3\cdot C({:}NH)\cdot CH(CH_3)\cdot CN$ bezw. $CH_3\cdot C(NH_2){:}C(CH_3)\cdot CN$ *(S. 681)*. *B.* Aus Diacetonitrilnatrium und CH_3I in siedendem Benzol (MOHR, *J. pr.* [2] **90**, 195). — Krystalle (aus Chloroform oder Benzol). F: 122—125°. Leicht löslich in Alkohol und Äther, schwer in kaltem Wasser. — Wird von heißem Wasser langsam zersetzt. Liefert mit 5 n-Schwefelsäure α-Methyl-acetessigsäurenitril.

Methylacetessigsäure-nitril-semicarbazon $C_6H_{10}ON_4 = H_2N\cdot CO\cdot NH\cdot N{:}C(CH_3)\cdot CH(CH_3)\cdot CN$. Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 153° (MOHR, *J. pr.* [2] **90**, 202). Sehr wenig löslich in kaltem Wasser, unlöslich in Äther; unlöslich in wäßr. Ammoniak, löslich in wäßriger verdünnter Salzsäure unter Zersetzung.

α-Chlor-α-methyl-acetessigsäuremethylester $C_6H_9O_3Cl = CH_3\cdot CO\cdot CCl(CH_3)\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Aus α-Methyl-acetessigsäuremethylester und SO_2Cl_2 (FORSTER, NEWMAN, *Soc.* **97**, 1363). — Farbloses Öl. Riecht nach Pfefferminz. Kp_{13}: 75—76°.

α-Chlor-α-methyl-acetessigsäureäthylester $C_7H_{11}O_3Cl = CH_3\cdot CO\cdot CCl(CH_3)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ *(S. 681)*. Riecht campherartig und greift die Augenschleimhäute an (SCHMIDT, AECKERLE, *A.* **398**, 253). Kp_{75}: 116—117°. D_4^{18}: 1,157. n_D^{18}: 1,4382.

α-Azido-α-methyl-acetessigsäuremethylester $C_6H_9O_3N_3 = CH_3\cdot CO\cdot C(N_3)(CH_3)\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Aus α-Chlor-α-methyl-acetessigsäuremethylester und Natriumazid in siedendem verdünntem Alkohol (FORSTER, NEWMAN, *Soc.* **97**, 1364). — Farblose Flüssigkeit. Kp_1: 75—76°. D_{21}^{21}: 1,1453.

α-Azido-α-methyl-acetessigsäureäthylester $C_7H_{11}O_3N_3 = CH_3 \cdot CO \cdot C(N_3)(CH_3) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Aus α-Chlor-α-methyl-acetessigsäureäthylester und Natriumazid in siedendem verdünntem Alkohol (FORSTER, NEWMAN, *Soc.* **97**, 1365). — Öl. Kp_1: 85°. D_{15}^{15}: 1,1070. — Liefert mit 30%iger wäßr. Kalilauge in der Kälte α-Azido-propionsäure. Mit konz. Ammoniak entsteht α-Azido-propionsäureamid. Bei Einw. von konz. Salzsäure entsteht Diacetyl.

Semicarbazon $C_8H_{14}O_3N_6 = H_2N \cdot CO \cdot NH \cdot N{:}C(CH_3) \cdot C(N_3)(CH_3) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. Nadeln (aus Benzol). F: 122° (FORSTER, NEWMAN, *Soc.* **97**, 1365). Leicht löslich in Aceton, Chloroform, heißem Wasser; unlöslich in Ligroin. 3 cm³ heißes Benzol lösen 1 g.

5. ***4-Oxo-butan-carbonsäure-(2), β-Formyl-isobuttersäure, Brenzweinsäurehalbaldehyd*** $C_5H_8O_3 = OHC \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot CO_2H$ *(S. 682)*. *B.* Bei wochenlanger Einw. von konz. Bromwasserstoffsäure auf α-Methyl-α'-oxal-bernsteinsäuretriäthylester, neben anderen Produkten (BLAISE, *C. r.* **153**, 71). Bei Hydrolyse des 5-Äthoxy-2-oxo-3-methyl-tetrahydrofurans (BL.). — $Kp_{12,5}$: 139—140°. Mischbar mit Wasser, Alkohol, Äther. — Reduziert ammoniakalische Silberlösung. Liefert bei der Veresterung mit Alkohol den entsprechenden Äthylester und 5-Äthoxy-2-oxo-3-methyl-tetrahydrofuran. — Phenylhydrazon $C_{11}H_{14}O_2N_2$. F: 71—72° (BL.). — p-Nitro-phenylhydrazon $C_{11}H_{13}O_4N_3$. F: 198° (BL.).

Oxim $C_5H_9O_3N = HO \cdot N{:}CH \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot CO_2H$. F: 77° (BLAISE, *C. r.* **153**, 73).

Semicarbazon $C_6H_{11}O_3N_3 = H_2N \cdot CO \cdot NH \cdot N{:}CH \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot CO_2H$. F: 195° (MAQUENNEscher Block) (BLAISE, *C. r.* **153**, 73).

Brenzweinsäurehalbaldehydäthylester $C_7H_{12}O_3 = OHC \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Durch Veresterung des Brenzweinsäurehalbaldehyds (BLAISE, *C. r.* **153**, 73). — Angenehm riechende Flüssigkeit. Kp_{11}: 82—84°. — Gibt mit Hydrazinhydrat 6-Oxo-4-methyl-1.4.5.6-tetrahydro-pyridazin. — p-Nitro-phenylhydrazon $C_{13}H_{17}O_4N_3$. F: 89° (BL.).

Oxim $C_7H_{13}O_3N = HO \cdot N{:}CH \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. Kp_{16}: 137—138° (BLAISE, *C. r.* **153**, 73).

Semicarbazon $C_8H_{15}O_3N_3 = H_2N \cdot CO \cdot NH \cdot N{:}CH \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. F: 110,5° (BLAISE, *C. r.* **153**, 73).

6. ***1-Oxo-2-methyl-propan-carbonsäure-(1), α-Oxo-isovaleriansäure, Isobutyrylameisensäure, Dimethylbrenztraubensäure*** $C_5H_8O_3 = (CH_3)_2CH \cdot CO \cdot CO_2H$.

α-Oximino-isovaleriansäure $C_5H_9O_3N = (CH_3)_2CH \cdot C({:}N \cdot OH) \cdot CO_2H$ *(S. 682)*. F: 151,5° (HICKS, *Soc.* **113**, 556). Elektrolytische Dissoziationskonstante k bei 25°: $1,1 \times 10^{-3}$.

Dimethylbrenztraubensäureäthylester $C_7H_{12}O_3 = (CH_3)_2CH \cdot CO \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ *(S. 683)*. *B.* Entsteht durch Umlagerung aus β.β-Dimethyl-glycidsäureäthylester bei der Einw. von Organozinkverbindungen als Nebenprodukt (DARZENS, *C. r.* **152**, 445). — Gibt mit Benzol bei Gegenwart von konz. Schwefelsäure unter Kühlung β.β-Dimethyl-α-phenyl-acrylsäure (RAMART-LUCAS, *C. r.* **154**, 1618; *A. ch.* [8] **30**, 411).

Isobutyrylformamid, Dimethylbrenztraubensäureamid $C_5H_9O_2N = (CH_3)_2CH \cdot CO \cdot CO \cdot NH_2$ *(S. 683)*. *B.* Bei der trocknen Destillation von Ergotoxin und Ergotinin bei 220° bis 240° und 2 mm Druck (BARGER, EWINS, *Soc.* **97**, 290). — Sublimiert in Blättchen. F: 109°. Schwer löslich in kaltem Wasser und Benzol.

7. ***1-Oxo-2-methyl-propan-carbonsäure-(2), α-Formyl-isobuttersäure, Dimethyl-formyl-essigsäure*** $C_5H_8O_3 = OHC \cdot C(CH_3)_2 \cdot CO_2H$.

Äthylester-diäthylacetal, β.β-Diäthoxy-α.α-dimethyl-propionsäureäthylester $C_{11}H_{22}O_4 = (C_2H_5 \cdot O)_2CH \cdot C(CH_3)_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Aus Orthoameisensäuretriäthylester, α-Brom-isobuttersäureäthylester und Zink oder Magnesium (SHDANOWITSCH, Ж. **42**, 1287; *C.* **1911** I, 638). — Kp_{748}: 211—212°. D_{15}^{15}: 0,9520. n^{19}: 1,4189. — Gibt bei der Oxydation mit Stickoxyden Dimethylmalonsäure. Liefert beim Kochen mit Salzsäure Isobutyraldehyd und Alkohol.

5. Oxocarbonsäuren $C_6H_{10}O_3$.

1. ***1-Oxo-pentan-carbonsäure-(1), α-Oxo-n-capronsäure*** $C_6H_{10}O_3 = CH_3 \cdot [CH_2]_3 \cdot CO \cdot CO_2H$. *B.* Durch Verseifung des Äthylesters mit 4%iger Kalilauge bei Zimmertemperatur (KONDO, *Bio. Z.* **38**, 409). — Kp_{14}: 93°. — Das Ammoniumsalz liefert bei Durchblutung der isolierten Leber optisch-aktive α-Amino-n-capronsäure.

α-Oximino-n-capronsäure $C_6H_{11}O_3N = CH_3 \cdot [CH_2]_3 \cdot C({:}N \cdot OH) \cdot CO_2H$. *B.* Aus α-Nitro-n-capronsäureäthylester bei Einw. von 50%iger Kalilauge unter schwacher Kühlung (SCHMIDT, DIETERLE, *A.* **377**, 54). — Nadeln (aus Wasser). F: 132° (Zers.) (SCH., D.), 131° bis 132° (HICKS, *Soc.* **113**, 556). Schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in Äther, Benzol,

Alkohol (SCH., D.). Elektrolytische Dissoziationskonstante k bei 25°: $6,5\times10^{-4}$ (H.). — Gibt mit $FeCl_3$ eine rote Färbung (SCH., D.).

α-Oxo-n-capronsäureäthylester $C_8H_{14}O_3 = CH_3\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus α-Oximino-n-capronsäureäthylester und Nitrosylschwefelsäure in 85%iger Ameisensäure (KONDO, *Bio. Z.* **38**, 409). — Im Vakuum destillierbar.

α-Oximino-n-capronsäureäthylester $C_8H_{15}O_3N = CH_3\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot C(:N\cdot OH)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus α-Acetyl-n-capronsäureäthylester und Natriumäthylat in Alkohol beim Einleiten von Äthylnitrit bei 30—40° (KONDO, *Bio. Z.* **38**, 408). — F: 57° (K.), 42° (HICKS, *Soc.* **113**, 556). Kp_{12}: 151—152° (K.). — Die Lösung in 85%iger Ameisensäure gibt mit Nitrosylschwefelsäure α-Oxo-n-capronsäureäthylester (K.).

Semicarbazon des α-Oxo-n-capronsäure-äthylesters $C_9H_{17}O_3N_3 = CH_3\cdot[CH_2]_3\cdot C(:N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. Prismen (aus Methanol). F: 149° (KONDO, *Bio. Z.* **38**, 409).

2. ***2-Oxo-pentan-carbonsäure-(1), β-Oxo-n-capronsäure, Butyrylessigsäure*** $C_6H_{10}O_3 = CH_3\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO\cdot CH_2\cdot CO_2H$.

Äthylester $C_8H_{14}O_3 = CH_3\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ *(S. 684)*. *B.* Man setzt zu Äthylbutyrat (1 Mol) in kleinen Portionen abwechselnd Natrium und Äthylacetat (je 1,5 Mol) unter schwachem Erwärmen hinzu; Reinigung über das Kupfersalz (WAHL, *C. r.* **152**, 96; *A. ch.* [8] **23**, 547). — Kp_{11}: 85—88° (W.). — Bei Einw. von Stickoxyden auf die Lösung in Acetanhydrid entsteht α.β-Dioxo-n-capronsäureäthylester (W.; W., DOLL, *C. r.* **154**, 1237; *Bl.* [4] **13**, 342). Liefert mit HNO_2 in Eisessig ein Öl (β-Oxo-α-oximino-n-capronsäureäthylester?), das mit Phenylhydrazin 4-Oximino-3-propyl-1-phenyl-pyrazolon-(5) gibt (W., D., *Bl.* [4] **13**, 268). — $Cu(C_8H_{13}O_3)_2$. Grüne Krystalle. F: 125—126°. Geht beim Kochen mit Methanol teilweise in ein Salz $CH_3\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot C(O\cdot Cu\cdot O\cdot CH_3):CH\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ (blaue Nadeln aus Methanol) über (W., *C. r.* **152**, 97; *A. ch.* [8] **23**, 551).

3. ***3-Oxo-pentan-carbonsäure-(1), γ-Oxo-n-capronsäure, β-Propionylpropionsäure, Homolävulinsäure*** $C_6H_{10}O_3 = CH_3\cdot CH_2\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO_2H$ *(S. 684)*. *B.* Durch Oxydation von 1-Methyl-2-äthyl-cyclopenten-(1)-on-(5) mit $KMnO_4$ (BLAISE, *C. r.* **158**, 710). Aus 2-[α-Carbäthoxy-äthyliden]-3-cyan-pyrrolidon-(5)-carbonsäure-(3)-äthylester (s. nebenstehende Formel) (Syst. No. 3369) oder der entsprechenden N-Methyl-Verbindung bei nacheinanderfolgendem Kochen mit Kalilauge und Salzsäure (CAMPBELL, THORPE, *Soc.* **97**, 1315). — F: 32°; Kp_{20}: 183° (C., TH.).

$$\begin{array}{ll} CH_2 \text{——} & C(CN)\cdot CO_2\cdot C_2H_5 \\ CO & C:C(CH_3)\cdot CO_2\cdot C_2H_5 \\ \quad \diagdown NH \diagup & \end{array}$$

Semicarbazon $C_7H_{13}O_3N_3 = CH_3\cdot CH_2\cdot C(:N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO_2H$. Prismen (aus Alkohol). F: 176° (Zers.) (CAMPBELL, THORPE, *Soc.* **97**, 1315).

Ester des α-Oxy-isobuttersäureäthylesters $C_{12}H_{20}O_5 = CH_3\cdot CH_2\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO\cdot O\cdot C(CH_3)_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Bei Einw. von Alkohol auf die saure Fraktion des aus Äthylzinkjodid und Succinyl-bis-[α-oxy-isobutyrylchlorid] $(-CH_2\cdot CO\cdot O\cdot C(CH_3)_2\cdot COCl)_2$ gewonnenen Produktes (BLAISE, *C. r.* **158**, 506). — Kp: 160—161°.

4. ***4-Oxo-pentan-carbonsäure-(1), δ-Oxo-n-capronsäure, γ-Acetylbuttersäure*** $C_6H_{10}O_3 = CH_3\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO_2H$ *(S. 685)*. *B.* Beim Erhitzen des aus 1-Methyl-cyclohexen-(1)-on-(3) und Ozon erhaltenen Ozonids mit Wasser (HARRIES, NERESHEIMER, *C.* **1916** II, 993). Aus 1.2-Dimethyl-cyclohexen-(1)-on-(3) und $KMnO_4$ (KÖTZ, BLENDERMANN, MÄHNERT, ROSENBUSCH, *A.* **400**, 84). Aus 1-Methyl-2-isopropyl-cyclohexen-(1)-on-(3) und $KMnO_4$ (DIECKMANN, *B.* **45**, 2704). Zur Bildung aus Dihydroresorcin beim Erhitzen mit Barytwasser nach VORLÄNDER (*A.* **294**, 272) vgl. auch RUZICKA, *Helv.* **2**, 151. Aus 4-Oxo-pentan-tricarbonsäure-(1.1.3)-triäthylester beim Kochen mit verd. Salzsäure (R., *Helv.* **2**, 152). — Ist bei gewöhnlicher Temperatur wenig, bei Wasserbadtemperatur erheblich flüchtig (KÜSTER, WELLER, *H.* **99**, 237). — $C_6H_{10}O_3+H_2O$. F: 38° (H., N.). Ist sehr wenig flüchtig mit Wasserdampf (K., W.).

γ-Acetyl-buttersäuresemicarbazon $C_7H_{13}O_3N_3 = H_2N\cdot CO\cdot NH\cdot N:C(CH_3)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO_2H$ *(S. 685)*. F: 175° (KÖTZ, BLENDERMANN, MÄHNERT, ROSENBUSCH, *A.* **400**, 84), ca. 170° (DIECKMANN, *B.* **45**, 2705). Das krystallwasserhaltige Produkt wird im Vakuum über Schwefelsäure langsam wasserfrei (D.).

γ-Acetyl-buttersäureäthylester $C_8H_{14}O_3 = CH_3\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ *(S. 686)*. Kp_{12}: 110—115° (RUZICKA, *Helv.* **2**, 152). — Liefert mit α-Brom-isobuttersäureäthylester und Zink in Benzol die Verbindung $\begin{matrix}CH_3\\C_2H_5\cdot O_2C\cdot C(CH_3)_2\end{matrix}\!>\!C\!<\!\begin{matrix}O\text{——}CO\\CH_2\cdot CH_2\end{matrix}\!>\!CH_2$ (Syst. No. 2619) und 4.5-Dimethyl-hexen-(3)-dicarbonsäure-(1.5)-diäthylester.

5. ***3-Oxo-pentan-carbonsäure-(2), β-Oxo-α-methyl-n-valeriansäure, α-Propionyl-propionsäure*** $C_6H_{10}O_3 = CH_3\cdot CH_2\cdot CO\cdot CH(CH_3)\cdot CO_2H$.

Methylester $C_7H_{12}O_3 = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH(CH_3) \cdot CO_2 \cdot CH_3$ *(S. 686)*. *B.* Aus 1.3-Dimethyl-cyclobutandion-(2.4)-carbonsäure-(1)-methylester bei längerem Kochen mit Wasser (SCHROETER, *B.* **49**, 2719). — Kp_{12}: 80°.

6. ***1-Oxo-3-methyl-butan-carbonsäure-(1), α-Oxo-isocapronsäure, Isovalerylameisensäure*** $C_6H_{10}O_3 = (CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CO_2H$ *(S. 689)*. *B.* Aus dem Amid durch Erwärmen mit Salzsäure (D: 1,1) (PLATTNER, *M.* **36**, 908). — Das Ammoniumsalz liefert bei Durchblutung der isolierten Leber optisch-aktives, wahrscheinlich linksdrehendes Leucin (EMBDEN, SCHMITZ, *Bio. Z.* **38**, 404). — $AgC_6H_9O_3$. Gelblichweiße, lichtempfindliche Krystallkörner. Ziemlich leicht löslich in Wasser (PL.).

α-Isonitroso-isobutylessigsäure, α-Oximino-isocapronsäure $C_6H_{11}O_3N = (CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot C(:N \cdot OH) \cdot CO_2H$ *(S. 690)*. F: 150—151° (HICKS, *Soc.* **113**, 556). Elektrolytische Dissoziationskonstante k bei 25°: $5,6 \times 10^{-4}$.

α-Oxo-isocapronsäureamid $C_6H_{11}O_2N = (CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CO \cdot NH_2$. *B.* Als Nebenprodukt bei Einw. von KCN auf Isovaleriansäureanhydrid und Verseifung des Reaktionsproduktes mit starker Schwefelsäure (PLATTNER, *M.* **36**, 907). — Krystalle (aus Benzol). F: 60°. Leicht löslich in Alkohol, Äther und Chloroform, fast unlöslich in Petroläther.

7. ***1-Oxo-2-methyl-butan-carbonsäure-(1), α-Oxo-β-methyl-n-valeriansäure, Methyläthylbrenztraubensäure*** $C_6H_{10}O_3 = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot CO \cdot CO_2H$ *(S. 690)*. Gibt bei Einw. von Hefe oder Hefemacerationssaft CO_2, d-Amylalkohol, linksdrehende Methyläthylessigsäure und eine geringe Menge l-Methyläthylacetaldehyd; die unangegriffene Methyläthylbrenztraubensäure ist linksdrehend (NEUBERG, PETERSON, *Bio. Z.* **67**, 32). Bei Einw. von Fäulnisbakterien entstehen Ameisensäure, Methyläthylessigsäure von schwacher Rechtsdrehung und andere Verbindungen (N., REWALD, *Bio. Z.* **71**, 122). — Phenylhydrazon $C_{12}H_{16}O_2N_2$. F: 132—133° (WISLICENUS, SILBERSTEIN, *B.* **43**, 1835).

8. ***3-Oxo-2-methyl-butan-carbonsäure-(1), β-Acetyl-buttersäure, β-Methyl-lävulinsäure*** $C_6H_{10}O_3 = CH_3 \cdot CO \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ *(S. 691)*. *B.* Beim Verseifen des aus Methylisopropenylketon und HCN erhaltenen Nitrils (BAYER & Co., D.R.P. 242612; *C.* **1912** I, 385). Man erhitzt 3-Nitro-4-oxy-1-methyl-benzol mit konz. Schwefelsäure und kocht die entstandene 5-Oxo-3-methyl-2.5-dihydro-furan-essigsäure-(2) mit Barytwasser (PAULY, GILMOUR, WILL, *A.* **403**, 145). — Blättrige Krystalle. F: 31,5°; Kp_{14}: 140—141°; D_4^{17}: 1,0932; n_D^{17}: 1,4443 (P., G., W.). — Liefert bei der Destillation unter gewöhnlichem Druck 5-Oxo-2.3-dimethyl-2.5-dihydro-furan (?) (P., G., W., *A.* **403**, 151). Gibt mit KOH und Brom Bromoform und Methylbernsteinsäure (P., G., W.). — $Ba(C_6H_9O_3)_2$. Gummiartig (P., G., W.). — Phenylhydrazon $C_{12}H_{16}O_2N_2$. F: 125° (P., G., W., *A.* **403**, 146). — p-Nitro-phenylhydrazon $C_{12}H_{15}O_4N_3$. F: 168—169° (P., G., W.).

Semicarbazon $C_7H_{13}O_3N_3 = CH_3 \cdot C(:N \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2) \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ *(S. 691)*. Nädelchen. F: 178—179° (PAULY, GILMOUR, WILL, *A.* **403**, 146). Schwer löslich in Wasser.

Methylester $C_7H_{12}O_3 = CH_3 \cdot CO \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot CH_3$. *B.* Aus β-Methyl-lävulinsäure oder 5-Oxo-3-methyl-2.5-dihydro-furan-essigsäure-(2) beim Kochen mit Methanol und H_2SO_4 (PAULY, GILMOUR, WILL, *A.* **403**, 147). — Kp_{758}: 199,7—200,2° (korr.). Kp_{10}: 82—83°. D_4^{0}: 1,022; D_4^{18}: 0,9786. n_D^{18}: 1,4052. — Phenylhydrazon $C_{13}H_{18}O_2N_2$. F: 88° (P., G., W., *A.* **403**, 148). — p-Nitro-phenylhydrazon $C_{13}H_{17}O_4N_3$. F: 147° (P., G., W.).

Äthylester $C_8H_{14}O_3 = CH_3 \cdot CO \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ *(S. 691)*. *B.* Analog dem Methylester (PAULY, GILMOUR, WILL, *A.* **403**, 149). — Kp: 206°. D_4^{20}: 0,989.

9. ***2-Oxo-pentan-carbonsäure-(3), α-Acetyl-buttersäure, α-Äthyl-acetessigsäure*** $C_6H_{10}O_3 = CH_3 \cdot CO \cdot CH(C_2H_5) \cdot CO_2H$.

α-Äthyl-acetessigsäureäthylester, Äthylacetessigester $C_8H_{14}O_3 = CH_3 \cdot CO \cdot CH(C_2H_5) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ *(S. 691)*. Enthält etwa 3% Enol (MEYER, *B.* **45**, 2854). — *B.* Bei 50-stdg. Kochen von β-Diäthylamino-crotonsäureäthylester mit C_2H_5I entsteht ein Produkt, das beim Erwärmen mit Wasser auf dem Wasserbad Äthylacetessigester liefert (ROBINSON, *Soc.* **109**, 1044). — Kp_{10}: 80°; $D_4^{16,6}$: 0,9831 (v. AUWERS, *B.* **46**, 505). Viscosität bei 25°: 0,0169 g/cmsec (THOLE, *Soc.* **105**, 2011). $n_\alpha^{16,1}$: 1,4215; $n_D^{16,1}$: 1,424; $n_\beta^{16,1}$: 1,4294; $n_\gamma^{16,1}$: 1,4343 (v. AU.). Ultraviolettes Absorptionsspektrum in Alkohol: BIELECKI, HENRI, *B.* **46**, 3630; *C. r.* **158**, 867; in Wasser, Hexan, Alkohol und alkoh. Natriumäthylat-Lösung: HANTZSCH, *B.* **43**, 3074. Elektrische Doppelbrechung: LEISER, *Abh. Dtsch. Bunsen-Ges.* No. 4 [1910], S. 70. Magnetische Susceptibilität: PASCAL, *Bl.* [4] 7, 19; 9, 812; *A. ch.* [8] 19, 54. — Gibt bei der elektrolytischen Reduktion in alkoh. Schwefelsäure an Blei- oder Cadmiumkathoden n-Hexan (TAFEL, *B.* **45**, 451). Die Natriumverbindung gibt mit Amylennitrosat γ-Oximino-β.β-dimethyl-α-äthyl-α-acetyl-n-valeriansäureäthylester (WALLACH, *A.* **408**, 210).

β-Imino-α-äthyl-buttersäureäthylester bezw. **β-Amino-α-äthyl-crotonsäureäthylester** $C_8H_{15}O_2N = CH_3 \cdot C(:NH) \cdot CH(C_2H_5) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ bezw. $CH_3 \cdot C(NH_2):C(C_2H_5) \cdot CO_2 \cdot$

C_2H_5 *(S. 693)*. F: 59—60°; $D_4^{65,2}$: 0,9526 (EISENLOHR, *B.* **44**, 3207). $n_\alpha^{65,2}$: 1,4704; $n_D^{65,2}$: 1,4756; $n_\beta^{65,2}$: 1,4891.

α-Äthyl-acetessigsäure-äthylester-semicarbazon $C_9H_{17}O_3N_3$ = $H_2N\cdot CO\cdot NH\cdot N$: $C(CH_3)\cdot CH(C_2H_5)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. Bläuliche Krystalle. F: 154° (Zers.) (MICHAEL, *Am. Soc.* **41**, 422).

α-Äthyl-acetessigsäurenitril C_6H_9ON = $CH_3\cdot CO\cdot CH(C_2H_5)\cdot CN$ *(S. 693)*. *B.* Aus dem aus Acetonitril, Natrium und Äthylbromid erhaltenen rohen β-Amino-α-äthyl-crotonsäurenitril beim Schütteln mit verd. Schwefelsäure oder 12 n-Salzsäure (MOHR, *J. pr.* [2] **90**, 203). — Farblose Flüssigkeit. Riecht ähnlich wie Brenztraubensäure. Kp_{16}: 84°; Kp: ca. 188—192°. D^{19}: 0,9555. Leicht löslich in verd. Alkalilaugen. — Ziemlich beständig gegen siedende verd. Schwefelsäure. — Phenylhydrazon $C_{12}H_{15}N_3$. F: 73—74° (M., *J. pr.* [2] **90**, 237).

Semicarbazon des α-Äthyl-acetessigsäurenitrils $C_7H_{12}ON_4$ = $CH_3\cdot C(:N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2)\cdot CH(C_2H_5)\cdot CN$. Nadeln (aus Alkohol). F: 160° (MOHR, *J. pr.* [2] **90**, 207).

α-Chlor-α-äthyl-acetessigsäureäthylester $C_8H_{13}O_3Cl$ = $CH_3\cdot CO\cdot CCl(C_2H_5)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ *(S. 694)*. *B.* Aus α-Äthyl-acetessigsäureäthylester und SO_2Cl_2 (FORSTER, NEWMAN, *Soc.* **97**, 1365). — Kp_{11}: 90°; $Kp_{0,3}$: 64°.

γ-Brom-α-acetyl-buttersäureäthylester, α-[β-Brom-äthyl]-acetessigsäureäthylester $C_8H_{13}O_3Br$ = $CH_3\cdot CO\cdot CH(CH_2\cdot CH_2Br)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ *(S. 694)*. Gibt mit Nitrosylschwefelsäure in konz. Schwefelsäure bei 20—25° γ-Brom-α-oximino-buttersäureäthylester (KLETZ, LAPWORTH, *Soc.* **107**, 1258).

α-Azido-α-äthyl-acetessigsäureäthylester $C_8H_{13}O_3N_3$ = $CH_3\cdot CO\cdot C(N_3)(C_2H_5)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus α-Chlor-α-äthyl-acetessigsäureäthylester und NaN_3 in siedendem wäßrigem Alkohol (FORSTER, NEWMAN, *Soc.* **97**, 1365). — Öl. $Kp_{0,9}$: 84—85°. D^{19}: 1,0536.

Semicarbazon des α-Azido-α-äthyl-acetessigsäureäthylesters $C_9H_{16}O_3N_6$ = $H_2N\cdot CO\cdot NH\cdot N:C(CH_3)\cdot C(N_3)(C_2H_5)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. Nadeln mit $^1/_2 H_2O$ (aus Wasser). F: 135° (FORSTER, NEWMAN, *Soc.* **97**, 1366).

10. ***3-Oxo-2-methyl-butan-carbonsäure-(2), α-Acetyl-isobuttersäure, α.α-Dimethyl-acetessigsäure*** $C_6H_{10}O_3$ = $CH_3\cdot CO\cdot C(CH_3)_2\cdot CO_2H$.

α.α-Dimethyl-acetessigsäuremethylester $C_7H_{12}O_3$ = $CH_3\cdot CO\cdot C(CH_3)_2\cdot CO_2\cdot CH_3$ *(S. 695)*. Kp_{15}: 74° (v. AUWERS, *B.* **46**, 508). $D_4^{23,4}$: 1,0002. $n_\alpha^{24,1}$: 1,4158; $n_D^{24,1}$: 1,418; $n_\beta^{24,1}$: 1,4232; $n_\gamma^{24,1}$: 1,4277.

α.α-Dimethyl-acetessigsäureäthylester $C_8H_{14}O_3$ = $CH_3\cdot CO\cdot C(CH_3)_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ *(S. 695)*. $Kp_{755,8}$: 184,1—184,2° (korr.) (MICHAEL, ZEIDLER, *A.* **385**, 262); Kp_{14}: 78°; $D_4^{18,1}$: 0,9777 (v. AUWERS, *B.* **46**, 505). Viscosität bei 25°: 0,0160 g/cmsec (THOLE, *Soc.* **105**, 2011). Oberflächenspannung bei 30—50°: MORGAN, CHAZAL, *Am. Soc.* **35**, 1823. $n_\alpha^{18,8}$: 1,4162; $n_D^{18,8}$: 1,418; $n_\beta^{18,8}$: 1,4236; $n_\gamma^{18,8}$: 1,4282 (v. AU.). Ultraviolettes Absorptionsspektrum der reinen Substanz und der Lösungen in Hexan, Alkohol und Wasser: HANTZSCH, *B.* **43**, 3058; **45**, 567. Elektrische Doppelbrechung: LEISER, *Abh. Dtsch. Bunsen-Ges.* No. 4 [1910], S. 70.

α.α-Dimethyl-acetessigsäureäthylester-semicarbazon $C_9H_{17}O_3N_3$ = $H_2N\cdot CO\cdot NH\cdot N:C(CH_3)\cdot C(CH_3)_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. Krystalle (aus Wasser). F: 183—187° (Zers.) (MICHAEL, *Am. Soc.* **41**, 423).

γ-Brom-α.α-dimethyl-acetessigsäureäthylester $C_8H_{13}O_3Br$ = $CH_2Br\cdot CO\cdot C(CH_3)_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus α.α-Dimethyl-acetessigsäureäthylester und Brom (GAULT, THIRODE, *C. r.* **150**, 1124). — Kp_{12}: 113—114°.

11. ***1-Oxo-2.2-dimethyl-propan-carbonsäure-(1), tert.-Butyl-glyoxylsäure, Trimethylbrenztraubensäure*** $C_6H_{10}O_3$ = $(CH_3)_3C\cdot CO\cdot CO_2H$ *(S. 697)*. Krystallisiert in wasserfreiem Zustand sehr langsam und bleibt leicht unterkühlt; F: 125°; zieht aus der Luft schnell $^1/_2$ Mol H_2O an und schmilzt dann bei 90° (RICHARD, *A. ch.* [8] **21**, 360). Kp_{20}: 85°; Kp_{15}: 80° (R.). — Wird durch H_2O_2 zu Trimethylessigsäure oxydiert (BÖESEKEN, *R.* **30**, 142). Liefert beim Erhitzen mit dem doppelten Vol. Anilin Trimethylacetaldehyd und Trimethyläthyliden-anilin (R., *A. ch.* [8] **21**, 371).

Trimethylbrenztraubensäureoxim $C_6H_{11}O_3N$ = $(CH_3)_3C\cdot C(:N\cdot OH)\cdot CO_2H$. Blättchen (aus Alkohol) mit 1 Mol H_2O. F: 85° (RICHARD, *A. ch.* [8] **21**, 362), 85—86° (KNOOP, LANDMANN, *H.* **89**, 158); schmilzt in wasserfreiem Zustand bei 121° (Zers.) (K., L.).

Trimethylbrenztraubensäuresemicarbazon $C_7H_{13}O_3N_3$ = $(CH_3)_3C\cdot C(:N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2)\cdot CO_2H$. Krystalle (aus Wasser). F: 195° (Zers.) (RICHARD, *A. ch.* [8] **21**, 363), 181° (Zers.) (BOUGAULT, *C. r.* **159**, 83; *A. ch.* [9] **5**, 340). — Liefert bei der Behandlung mit siedender verdünnter Natronlauge 3.5-Dioxy-6-tert.-butyl-1.2.4-triazin (Syst. No. 3888) (B.). Gibt mit Jod und Soda die Verbindung $C_6H_{11}ON_3$ (S. 242) (B., *Bl.* [4] **25**, 385).

Verbindung $C_6H_{11}ON_3$. *B.* Durch Einw. von Jod auf Trimethylbrenztraubensäure-semicarbazon in Sodalösung (BOUGAULT, *C. r.* **168**, 237; *Bl.* [4] **21**, 187; **25**, 385). — F: 215°. Löslich in siedendem Alkohol, sehr wenig löslich in den meisten anderen Lösungsmitteln.

Trimethylbrenztraubensäureazin $C_{12}H_{20}O_4N_2$ = $(CH_3)_3C\cdot C(CO_2H)$:N·N:$C(CO_2H)\cdot C(CH_3)_3$. Schwefelgelbe Nadeln (aus verd. Methanol). F: 207° (unter Sublimation) (RICHARD, *A. ch.* [8] **21**, 362).

Trimethylbrenztraubensäuremethylester $C_7H_{12}O_3$ = $(CH_3)_3C\cdot CO\cdot CO_2\cdot CH_3$. Farblose, nach Cachou riechende Flüssigkeit. Kp: 160—162°; Kp_{30}: 69—70°; D_4^0: 0,994 (RICHARD, *A. ch.* [8] **21**, 363).

Trimethylbrenztraubensäure-methylester-oxim $C_7H_{13}O_3N$ = $(CH_3)_3C\cdot C(:N\cdot OH)\cdot CO_2\cdot CH_3$. Krystalle (aus Äther + Petroläther). F: 66°; Kp_{30}: 125° (RICHARD, *A. ch.* [8] **21**, 365).

Trimethylbrenztraubensäure-methylester-semicarbazon $C_8H_{15}O_3N_3$ = $(CH_3)_3C\cdot C(:N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2)\cdot CO_2\cdot CH_3$. Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 125° (RICHARD, *A. ch.* [8] **21**, 365).

Trimethylbrenztraubensäureäthylester $C_8H_{14}O_3$ = $(CH_3)_3C\cdot CO\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ *(S. 697)*. Kp_{30}: 76—77°; D_4^0: 0,965 (RICHARD, *A. ch.* [8] **21**, 364). — Liefert beim Erhitzen mit alkoh. Ammoniak auf 100° die Verbindung $C_{12}H_{21}O_2N_3$ (s. u.).

Verbindung $C_{12}H_{21}O_2N_3$. *B.* Durch 2-stdg. Erhitzen von Trimethylbrenztraubensäureäthylester mit alkoh. Ammoniak auf 100° (RICHARD, *A. ch.* [8] **21**, 375). — Krystalle (aus Alkohol). F: 225°.

Trimethylbrenztraubensäure-äthylester-oxim $C_8H_{15}O_3N$ = $(CH_3)_3C\cdot C(:N\cdot OH)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. Krystalle. F: 22—23°. Kp_{30}: 131—133° (RICHARD, *A. ch.* [8] **21**, 366).

Trimethylbrenztraubensäure-äthylester-semicarbazon $C_9H_{17}O_3N_3$ = $(CH_3)_3C\cdot C(:N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 115° (RICHARD, *A. ch.* [8] **21**, 366).

6. Oxocarbonsäuren $C_7H_{12}O_3$.

1. ***1-Oxo-hexan-carbonsäure-(1), α-Oxo-önanthsäure*** $C_7H_{12}O_3$ = $CH_3\cdot[CH_2]_4\cdot CO\cdot CO_2H$. Über eine Säure, der diese Konstitution zugeschrieben wird, s. S. 245.

2. ***2-Oxo-hexan-carbonsäure-(1), n-Valeryl-essigsäure*** $C_7H_{12}O_3$ = $CH_3\cdot[CH_2]_3\cdot CO\cdot CH_2\cdot CO_2H$.

Äthylester $C_9H_{16}O_3$ = $CH_3\cdot[CH_2]_3\cdot CO\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ *(S. 697)*. *B.* Aus Essigester und n-Valeriansäureester in Gegenwart von Natrium; Reinigung über das Kupfersalz; Ausbeute 28% der Theorie (WAHL, DOLL, *Bl.* [4] **13**, 272). — Kp_{16}: 110—112°. — Liefert, in Äther + Essigsäureanhydrid gelöst, bei Einw. von Stickoxyden n-Valeryl-glyoxylsäure-äthylester (W., D., *Bl.* [4] **13**, 342). — $Cu(C_9H_{15}O_3)_2$. Grüne Nadeln. F: 91°. Leicht löslich in organischen Lösungsmitteln. — $CuC_{10}H_{18}O_4$ = $CH_3\cdot[CH_2]_3\cdot C(O\cdot Cu\cdot O\cdot CH_3)$:$CH\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus dem Salz $Cu(C_9H_{15}O_3)_2$ durch Kochen mit Methanol. Blaue Nadeln (aus Chloroform + Methanol). F: 80°.

3. ***4-Oxo-hexan-carbonsäure-(1), γ-Propionyl-buttersäure*** $C_7H_{12}O_3$ = $CH_3\cdot CH_2\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO_2H$ *(S. 697)*. *B.* {Bei der Oxydation ... (BLAISE, KOEHLER, *C. r.* **148**, 853}; *Bl.* [4] **7**, 658). — p-Nitro-phenylhydrazon $C_{13}H_{17}O_4N_3$. F: 123° (BL., K.).

4. ***5-Oxo-hexan-carbonsäure-(1), δ-Acetyl-n-valeriansäure*** $C_7H_{12}O_3$ = $CH_3\cdot CO\cdot[CH_2]_4\cdot CO_2H$ *(S. 698)*. *B.* {Man führt Adipinsäurediäthylester ... (BLAISE, KOEHLER, *C. r.* **148**, 490}; *Bl.* [4] **7**, 221). Durch Verseifung von α-Acetyl-δ-cyan-n-valeriansäureäthylester mit siedender 20%iger Salzsäure (DERICK, HESS, *Am. Soc.* **40**, 551). Aus 1-Methyl-cyclohexanon-(2) in Wasser durch Oxydation mit Sauerstoff im Licht (CIAMICIAN, SILBER, *B.* **46**, 3079; *R. A. L.* [5] **22** II, 342). — Sehr hygroskopisch (BL., K.). F: 31—33° (C., S.), 36,5° (D., H.). Kp_1: ca. 135°; Kp_{25}: 181° (D., H.). Elektrische Leitfähigkeit wäßr. Lösungen bei 25°: D., H. Elektrolytische Dissoziationskonstante k bei 25°: $1,9\times10^{-5}$ (D., H.). — $NaC_7H_{11}O_3$. Weiß, flockig. Elektrische Leitfähigkeit wäßr. Lösungen bei 25°: D., H.

δ-Acetyl-n-valeriansäuresemicarbazon $C_8H_{15}O_3N_3$ = $CH_3\cdot C(:N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2)\cdot[CH_2]_4\cdot CO_2H$ *(S. 698)*. F: 147° (CIAMICIAN, SILBER, *B.* **46**, 3079; *R. A. L.* [5] **22** II, 342), 144° (BLAISE, KOEHLER, *Bl.* [4] **7**, 222). — Leicht löslich in heißem, schwer in kaltem Alkohol (BL., K.).

δ-Acetyl-n-valeriansäureäthylester $C_9H_{16}O_3$ = $CH_3\cdot CO\cdot[CH_2]_4\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ *(S. 698)*. Kp_{11}: 120,5° (BLAISE, KOEHLER, *Bl.* [4] **7**, 222).

δ-Acetyl-n-valeriansäure-äthylester-semicarbazon $C_{10}H_{19}O_3N_3 = CH_3\cdot C(:N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2)\cdot[CH_2]_4\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. Krystalle (aus Alkohol). F: 107° (BLAISE, KOEHLER, *Bl.* [4] 7, 222).

5. ***5-Oxo-hexan-carbonsäure-(2), α-Methyl-γ-acetyl-buttersäure*** $C_7H_{12}O_3 = CH_3\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)\cdot CO_2H$. *B.* Entsteht neben dem Äthylester durch Kochen des 5-Oxo-hexan-dicarbonsäure-(2.4)-diäthylesters mit Salzsäure (RUZICKA, *Helv.* 2, 153). — Kp_{13}: 157—159°.

Äthylester $C_9H_{16}O_3 = CH_3\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* s. bei der Säure. — Kp_{13}: 110—112° (RUZICKA, *Helv.* 2, 153). — Liefert mit α-Brom-isobuttersäureäthylester und Zink in Benzol die Verbindung $C_2H_5\cdot O_2C\cdot C(CH_3)_2\!\!>\!\!C\!\!<\!\!\begin{smallmatrix}O\text{——}CO\\CH_2\text{—}CH_2\end{smallmatrix}\!\!>\!\!CH\cdot CH_3$ (mit CH_3 am C) (Syst. No. 2619).

6. ***2-Oxo-4-methyl-pentan-carbonsäure-(1), Isovalerylessigsäure*** $C_7H_{12}O_3 = (CH_3)_2CH\cdot CH_2\cdot CO\cdot CH_2\cdot CO_2H$.

Äthylester $C_9H_{16}O_3 = C_4H_9\cdot CO\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ *(vgl. S. 699)*. *B.* Aus Isovalerylacetessigester (nach FICHTER, Priv.-Mitt., dargestellt mit Hilfe von käuflichem Isovalerylchlorid) bei Einw. von Ammoniak (FICHTER, JETZER, LEEPIN, *A.* 395, 6). In geringer Menge durch Kondensation von Essigester mit (käuflichem) Valeriansäureester in Gegenwart von Natrium (WAHL, DOLL, *Bl.* [4] 13, 273). — Riecht schwach fruchtartig. Kp_{14}: 96—99° (W., D.); $Kp_{12,5}$: 99,5° (F., J., L.). $D^{15,0}$: 0,964 (F., J., L.). Löslich in Alkali (F., J., L.). — $FeCl_3$ gibt eine intensive Rotfärbung (F., J., L.). Liefert mit Resorcin und konz. Schwefelsäure 5-Oxy-4-isobutyl-cumarin, mit Phenylhydrazin 3-Isobutyl-1-phenyl-pyrazolon-(5) (F., J., L.). — $Cu(C_9H_{15}O_3)_2$. Hellgrüne Krystalle. F: 122° (W., D.). — $CH_3\cdot O\cdot Cu(C_9H_{15}O_3)$. *B.* Aus $Cu(C_9H_{15}O_3)_2$ beim Kochen mit Methanol (W., D.). Indigoblaue Krystalle. F: 106—107°.

7. ***4-Oxo-2-methyl-pentan-carbonsäure-(1), γ-Acetyl-isovaleriansäure, β-Methyl-γ-acetyl-buttersäure, δ-Oxo-β-methyl-n-capronsäure*** $C_7H_{12}O_3 = CH_3\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)\cdot CH_2\cdot CO_2H$ *(S. 700)*. *B.* Aus 1.3-Dimethyl-cyclohexen-(3)-on-(5) bei der Oxydation mit $KMnO_4$ oder Ozon, oder aus 1.3-Dimethyl-5-methylen-cyclohexen-(3) bei der Oxydation mit Ozon (v. AUWERS, PETERS, *B.* 43, 3091). — Kp_{12}: 140—142°. $D_4^{18,7}$: 1,0614. $n_\alpha^{18,2}$: 1,4438; $n_D^{18,2}$: 1,4461; $n_\beta^{18,2}$: 1,4520; $n_\gamma^{18,2}$: 1,4568. — $AgC_7H_{11}O_3$.

Semicarbazon $C_8H_{15}O_3N_3 = CH_3\cdot C(:N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2)\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)\cdot CH_2\cdot CO_2H$ *(S. 700)*. F: 170—174°, je nach der Schnelligkeit des Erhitzens (v. AUWERS, PETERS, *B.* 43, 3091).

Nitril $C_7H_{11}ON = CH_3\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)\cdot CH_2\cdot CN$. *B.* Man behandelt 4-Oxo-2-methyl-pentan-dicarbonsäure-(1.1)-äthylesternitril mit 5 n-Natronlauge unter Kühlung, versetzt mit H_2SO_4, schüttelt mit Äther aus und erhitzt den Ätherrückstand im Vakuum auf 180—200° (WOHL, MAAG, *B.* 43, 3285). — Kp_{11}: 105°. — Behandelt man das Nitril mit 1 Mol Chlorwasserstoff in der Kälte, erhitzt auf 100° und behandelt mit Eisessig, so entsteht die Verbindung $C_{14}H_{23}O_2N_2Cl$ (s. u.); Einw. von HCl in der Kälte: W., M. Bei der Reduktion mit Natrium und Amylalkohol bei Siedetemperatur entstehen 2.4-Dimethyl-piperidin und 1-Amino-3-methyl-hexanol-(5).

Verbindung $C_{14}H_{23}O_2N_2Cl$ (= $2C_7H_{11}ON + HCl$). *B.* Aus δ-Oxo-β-methyl-n-capronsäurenitril durch Einleiten von 1 Mol Chlorwasserstoff unter Kühlung, Erhitzen auf 100° und Behandeln mit Eisessig (WOHL, MAAG, *B.* 43, 3286). — Krystalle (aus Wasser). Unlöslich in Alkohol und Äther.

8. ***5-Oxo-2 (oder 3)-methyl-pentan-carbonsäure-(1), Halbaldehyd der β-Methyl-adipinsäure*** $C_7H_{12}O_3 = OHC\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)\cdot CH_2\cdot CO_2H$ oder $OHC\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO_2H$.

Hochschmelzendes Semicarbazon $C_8H_{15}O_3N_3$ (im *Hptw., Bd. III, S. 700* nach HARRIES, SCHAUWECKER, *B.* 34, 1500 als $H_2N\cdot CO\cdot NH\cdot N:CH\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO_2H$ formuliert, von H., COMBERG, *A.* 410, 48 als $H_2N\cdot CO\cdot NH\cdot N:CH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)\cdot CH_2\cdot CO_2H$ aufgefaßt). *B.* Bei der Ozonspaltung des Citronellaldimethylacetals und Darstellung des Semicarbazons aus der Säure-Fraktion (H., C.). — Krystalle (aus Methanol). F: 156—157°.

Niedrigschmelzendes Semicarbazon $C_8H_{15}O_3N_3$ (von H., C., *A.* 410, 54 als $H_2N\cdot CO\cdot NH\cdot N:CH\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO_2H$ formuliert). *B.* Bei der Ozonspaltung des Citronellalsemicarbazons (HARRIES, COMBERG, *A.* 410, 54). — Amorphe gelbe Masse. F: 120—125°.

9. ***2-Oxo-hexan-carbonsäure-(3), α-Acetyl-n-valeriansäure, α-Propyl-acetessigsäure*** $C_7H_{12}O_3 = CH_3\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH(CO\cdot CH_3)\cdot CO_2H$.

Äthylester $C_9H_{16}O_3 = CH_3\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH(CO\cdot CH_3)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ *(S. 700)*. Kp: 223,6° (JAEGER, *Z. anorg. Ch.* 101, 77). D_4^{20}: 0,948 (J.). Oberflächenspannung zwischen —76,2°

(43,6) und +200,5° (14,2 dyn/cm): J. — Der bei der elektrolytischen Reduktion entstehende Kohlenwasserstoff C_7H_{16} (TAFEL, JÜRGENS, *B.* **42**, 2548) ist als n-Heptan erkannt worden (T., *B.* **45**, 452).

α-Propyl-acetessigsäure-äthylester-semicarbazon $C_{10}H_{19}O_3N_3 = H_2N\cdot CO\cdot NH\cdot N:C(CH_3)\cdot CH(CH_2\cdot CH_2\cdot CH_3)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. Krystalle. F: 145—147° (MICHAEL, *Am. Soc.* **41**, 422).

α-Propyl-acetessigsäurenitril $C_7H_{11}ON = CH_3\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH(CO\cdot CH_3)\cdot CN$. *B.* Aus dem aus Diacetonitril, Natrium und Propyljodid in Benzol dargestellten rohen β-Amino-α-propyl-crotonsäurenitril beim Schütteln mit 20%iger Schwefelsäure (MOHR, *J. pr.* [2] **90**, 208). — Farblose Flüssigkeit. Kp_{17}: 100°; Kp_{30}: 110—111°. n_D^{25}: 1,431. — Phenylhydrazon $C_{13}H_{17}N_3$. F: 64° (MOHR, *J. pr.* [2] **90**, 247).

α-Propyl-acetessigsäure-nitril-semicarbazon $C_8H_{14}ON_4 = H_2N\cdot CO\cdot NH\cdot N:C(CH_3)\cdot CH(CH_2\cdot CH_2\cdot CH_3)\cdot CN$. Prismen (aus Alkohol). F: 166° (MOHR, *J. pr.* [2] **90**, 210).

10. ***4-Oxo-2-methyl-pentan-carbonsäure-(2), α.α-Dimethyl-lävulinsäure, Mesitonsäure*** $C_7H_{12}O_3 = CH_3\cdot CO\cdot CH_2\cdot C(CH_3)_2\cdot CO_2H$ *(S. 702)*. *B.* Durch Oxydation von α.δ-Dioxo-β.β-dimethyl-n-capronsäure mit 30%igem H_2O_2 auf dem Wasserbad (TOIVONEN, *A.* **419**, 207). Aus 2-Oxy-2.4.4-trimethyl-pyrrolidon-(5) und Salzsäure im Rohr bei 110° (HALLER, BAUER, *C. r.* **158**, 1090). — F: 74° (H., B.), 75° (T.). — Wird bei der elektrolytischen Reduktion in alkal. Lösung zu α.α Dimethyl-γ-valerolacton, in saurer Lösung außerdem zu α.α-Dimethyl-n-valeriansäure reduziert (TAFEL, EMMERT, *Z. El. Ch.* **17**, 570). — Phenylhydrazon $C_{13}H_{18}O_2N_2$. F: 135° (TOIVONEN, *A.* **419**, 208).

Mesitonsäuresemicarbazon $C_8H_{15}O_3N_3 = H_2N\cdot CO\cdot NH\cdot N:C(CH_3)\cdot CH_2\cdot C(CH_3)_2\cdot CO_2H$ *(S. 702)*. F: 197,5° (Zers.) (TOIVONEN, *A.* **419**, 207).

11. ***2-Oxo-3.3-dimethyl-butan-carbonsäure-(1), Trimethylacetyl-essigsäure, Pinakolin-ω-carbonsäure*** $C_7H_{12}O_3 = (CH_3)_3C\cdot CO\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Aus dem Äthylester durch Verseifung mit 1,5 Mol 30%iger Kalilauge (WAHLBERG, *B.* **44**, 2073). — Krystalle (aus Ligroin). F: 47—49°. Wird bei längerem Aufbewahren flüssig. Leicht löslich in Wasser und Benzol. — Zerfällt gegen 100° in Pinakolin und CO_2. Die Lösungen werden durch $FeCl_3$ violett gefärbt.

Äthylester $C_9H_{16}O_3 = (CH_3)_3C\cdot CO\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus dem Hydrochlorid des Iminoäthyläthers (s. u.) durch Erwärmen mit Wasser auf 50—60° (WAHLBERG, *B.* **44**, 2072). — Farblose Flüssigkeit. Kp_{15}: 96—97°. D_4^{18}: 0,967.

Amid $C_7H_{13}O_2N = (CH_3)_3C\cdot CO\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Aus dem Hydrochlorid des Iminoäthyläthers (s. u.) bei 120—130° (WIDMAN, WAHLBERG, *B.* **44**, 2069). Aus ω-Cyan-pinakolin durch Einw. von konz. Schwefelsäure bei gewöhnlicher Temperatur (WI., WA.). — Tafeln (aus Benzol). F: 95°. Leicht löslich in Wasser, warmem Benzol, schwer in Äther.

Iminoäthyläther $C_9H_{17}O_2N = (CH_3)_3C\cdot CO\cdot CH_2\cdot C(:NH)\cdot O\cdot C_2H_5$. *B.* Man leitet bei 0° Chlorwasserstoff in ein Gemisch aus 1 Mol ω-Cyan-pinakolin, 1,5 Mol absol. Alkohol und 5 Tln. absol. Äther (WIDMAN, WAHLBERG, *B.* **44**, 2069). — $C_9H_{17}O_2N+HCl$. Prismen. Schmilzt langsam erhitzt bei 131°, rasch erhitzt bei 126—127° unter Gasentwicklung und Bildung des Amids. Sehr leicht löslich in kaltem Wasser. — $2C_9H_{17}O_2N+2HCl+PtCl_4+2H_2O$. Gelbe Nadeln. F: 135°.

Nitril, ω-Cyan-pinakolin $C_7H_{11}ON = (CH_3)_3C\cdot CO\cdot CH_2\cdot CN$. *B.* Das Kaliumsalz entsteht aus ω-Brom-pinakolin in 2 Tln. Alkohol mit etwas mehr als 2 Mol KCN in verd. Alkohol unter Kühlung (WIDMAN, WAHLBERG, *B.* **44**, 2067). — Prismen (aus Äther oder Gasolin). F: 68—68,5°. Leicht flüchtig mit Wasserdämpfen. Sehr leicht löslich in Benzol, warmem Alkohol und Petroläther, ziemlich schwer in kaltem Äther, schwer in kaltem Wasser. Kryoskopisches Verhalten in Benzol: WI., WA. — $KC_7H_{10}ON$. Schuppen (aus Essigester).

12. ***4-Oxo-3-methyl-pentan-carbonsäure-(2), α.β-Dimethyl-lävulinsäure*** $C_7H_{12}O_3 = CH_3\cdot CO\cdot CH(CH_3)\cdot CH(CH_3)\cdot CO_2H$. *B.* Man kocht α.α'-Dimethyl-α-acetyl-bernsteinsäure-diäthylester mit dem doppelten Gewicht Barythydrat in wäßr. Lösung (WILLSTÄTTER, BROSSA, *B.* **44**, 2192). — Öl. Kp_{12}: 145°; Kp_5: 120°. D_4^0: 1,112. Mischbar mit Wasser, Alkohol, Äther und Benzol, sehr wenig löslich in Petroläther. — Gibt beim Erhitzen mit Mineralsäuren oder beim Destillieren 5-Oxo-2.3.4-trimethyl-4.5-dihydro-furan.

p-Nitro-phenylhydrazon $C_{13}H_{17}O_4N_3$. F: 121—123° (W., BR., *B.* **44**, 2194).

Äthylester $C_9H_{16}O_3 = CH_3\cdot CO\cdot CH(CH_3)\cdot CH(CH_3)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. Flüssigkeit. Kp_9: 90°. D_4^0: 0,999 (WILLSTÄTTER, BROSSA, *B.* **44**, 2193). Unlöslich in Wasser.

13. ***2-Oxo-4-methyl-pentan-carbonsäure-(3), α-Isopropyl-acetessigsäure, α-Acetyl-isovaleriansäure*** $C_7H_{12}O_3 = (CH_3)_2CH\cdot CH(CO\cdot CH_3)\cdot CO_2H$.

Äthylester $C_9H_{16}O_3 = (CH_3)_2CH\cdot CH(CO\cdot CH_3)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ *(S. 702)*. *B.* Aus α-Isopropyliden-acetessigester durch Reduktion mit Wasserstoff unter 1 Atmosphäre Überdruck

in Gegenwart von kolloidalem Palladium (SKITA, RITTER, *B.* **43**, 3396). — Kp: 202—203° (SK., R.); Kp_{18}: 93—94,5° (TAFEL, *B.* **45**, 450). — Gibt bei der elektrolytischen Reduktion in alkoh. Schwefelsäure einen Kohlenwasserstoff C_7H_{16} (Ergw. Bd. I, S. 60) (T.).

14. ***2-Oxo-3-methyl-pentan-carbonsäure-(3), α-Methyl-α-äthyl-acetessigsäure, α-Methyl-α-acetyl-buttersäure*** $C_7H_{12}O_3 = CH_3\cdot CO\cdot C(CH_3)(C_2H_5)\cdot CO_2H$.

Äthylester $C_9H_{16}O_3 = CH_3\cdot CO\cdot C(CH_3)(C_2H_5)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ *(S. 703)*. Kp_{12}: 85° (v. AUWERS, *B.* **46**, 506). $D_4^{17,8}$: 0,9734. $n_\alpha^{17,7}$: 1,4238; $n_D^{17,7}$: 1,426; $n_\beta^{17,7}$: 1,4313; $n_\gamma^{17,7}$: 1,4360.

Semicarbazon des Äthylesters $C_{10}H_{19}O_3N_3 = H_2N\cdot CO\cdot NH\cdot N{:}C(CH_3)\cdot C(CH_3)(C_2H_5)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. Krystalle. F: 122° (MICHAEL, *Am. Soc.* **41**, 423).

15. ***Oxo-carbonsäure*** $C_7H_{12}O_3$ ***ungewisser Konstitution***, vielleicht α-Oxo-önanthsäure $CH_3\cdot[CH_2]_4\cdot CO\cdot CO_2H$. *B.* Durch Oxydation von Önanthsäure mit $KMnO_4$ in schwach alkal. Lösung bei 37° (PRZEWALSKI, Ж. **43**, 1003; **45**, 892; *C.* **1911** II, 1914; *J. pr.* [2] **88**, 496). — F: 51—52°. Leicht löslich in allen Lösungsmitteln. — Gibt bei weiterer Oxydation mit $KMnO_4$ Ameisensäure. — Das in Methanol schwer lösliche Semicarbazon schmilzt bei 178,5°.

7. Oxocarbonsäuren $C_8H_{14}O_3$.

1. ***3-Oxo-heptan-carbonsäure-(1), γ-Oxo-n-caprylsäure, β-n-Valeryl-propionsäure*** $C_8H_{14}O_3 = CH_3\cdot[CH_2]_3\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO_2H$ *(S. 705)*. Zur Bildung nach BLAISE, KOEHLER (*C. r.* **148**, 490) vgl. auch BL., K., *Bl.* [4] 7, 226. — Krystalle (aus Äther + Petroläther). Leicht löslich in Äther und Essigsäure, schwer in Wasser. — Liefert bei der Reduktion mit Natriumamalgam in alkal. Lösung und nachfolgendem Erhitzen des Reaktionsproduktes mit 25%iger Schwefelsäure auf dem Wasserbade 5-Oxo-2-butyl-tetrahydrofuran (BL., K., *C. r.* **148**, 1774; *Bl.* [4] 7, 414). — $Cu(C_8H_{13}O_3)_2$. Grünes Pulver. Unlöslich in allen Lösungsmitteln (BL., K., *Bl.* [4] 7, 227). — $Ca(C_8H_{13}O_3)_2 + H_2O$. Hygroskopische Blättchen. — $Zn(C_8H_{13}O_3)_2 + H_2O$. Blättchen. Leicht löslich in heißem, schwer in kaltem Wasser.

p-Nitro-phenylhydrazon $C_{14}H_{19}O_4N_3$. F: 152° (BL., K., *Bl.* [4] 7, 227).

Semicarbazon $C_9H_{17}O_3N_3 = CH_3\cdot[CH_2]_3\cdot C({:}N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO_2H$. Krystalle (aus Alkohol). F: 153° (MAQUENNEscher Block) (BL., K., *Bl.* [4] 7, 227).

Methylester $C_9H_{16}O_3 = CH_3\cdot[CH_2]_3\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot CH_3$. Farblose Flüssigkeit. Kp_{15}: 111° (BL., K., *Bl.* [4] 7, 227).

Äthylester $C_{10}H_{18}O_3 = CH_3\cdot[CH_2]_3\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. Farblose Flüssigkeit. Kp_{15}: 125° (BL., K., *Bl.* [4] 7, 227).

2. ***5-Oxo-heptan-carbonsäure-(1), ε-Oxo-n-caprylsäure, δ-Propionyl-n-valeriansäure*** $C_8H_{14}O_3 = CH_3\cdot CH_2\cdot CO\cdot[CH_2]_4\cdot CO_2H$ *(S. 705)*. Zur Bildung nach BLAISE, KOEHLER (*C. r.* **148**, 490) vgl. auch BL., K., *Bl.* [4] 7, 222. — Krystalle (aus Wasser oder Benzol + Petroläther). Kp_9: 160—161°. — Wird in alkal. Lösung durch Natriumamalgam, durch Zinkstaub oder am besten durch Zinkspäne in Gegenwart von Platinchlorid zu ε-Oxy-n-caprylsäure reduziert (BL., K., *C. r.* **148**, 1773; *Bl.* [4] 7, 411). — $Ca(C_8H_{13}O_3)_2 + H_2O$. Etwas hygroskopische Nadeln.

Semicarbazon $C_9H_{17}O_3N_3 = CH_3\cdot CH_2\cdot C({:}N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2)\cdot[CH_2]_4\cdot CO_2H$. Krystalle (aus absol. Alkohol). F: 190°. Unlöslich in organischen Lösungsmitteln und in Wasser (BL., K., *Bl.* [4] 7, 223).

Methylester $C_9H_{16}O_3 = CH_3\cdot CH_2\cdot CO\cdot[CH_2]_4\cdot CO_2\cdot CH_3$. Flüssigkeit. Kp_{14}: 122—123° (BL., K., *Bl.* [4] 7, 223).

Äthylester $C_{10}H_{18}O_3 = CH_3\cdot CH_2\cdot CO\cdot[CH_2]_4\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ *(S. 705)*. Flüssigkeit. Kp_{12}: 125° (BL., K., *Bl.* [4] 7, 223).

Semicarbazon des Äthylesters $C_{11}H_{21}O_3N_3 = CH_3\cdot CH_2\cdot C({:}N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2)\cdot[CH_2]_4\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 88,5° (BL., K., *Bl.* [4] 7, 223).

3. ***6-Oxo-heptan-carbonsäure-(2), α-Methyl-δ-acetyl-n-valeriansäure*** $C_8H_{14}O_3 = CH_3\cdot CO\cdot[CH_2]_3\cdot CH(CH_3)\cdot CO_2H$.

Semicarbazon $C_9H_{17}O_3N_3 = H_2N\cdot CO\cdot NH\cdot N{:}C(CH_3)\cdot[CH_2]_3\cdot CH(CH_3)\cdot CO_2H$. *B.* Aus dem Gemisch von 2.6-Dimethyl-nonadien-(1.7 und 2.7) (Ergw. Bd. I, S. 124) entsteht bei Einw. von Ozon eine Flüssigkeit, deren Fraktion vom Kp_9: 170—190° mit salzsaurem Semicarbazid umgesetzt wird (RUPE, *A.* **402**, 167). — Nadeln (aus Wasser oder verd. Methanol). F: 129—130°.

4. ***4-Oxo-5-methyl-hexan-carbonsäure-(1), γ-Isobutyryl-buttersäure*** $C_8H_{14}O_3 = (CH_3)_2CH\cdot CO\cdot[CH_2]_3\cdot CO_2H$.

Semicarbazon $C_9H_{17}O_3N_3 = (CH_3)_2CH\cdot C(:N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2)\cdot [CH_2]_3\cdot CO_2H$. *B.* 1-Isopropyl-cyclopenten-(1) wird mit Ozon behandelt und das erhaltene Produkt mit Semicarbazid umgesetzt (MEERWEIN, *A.* **405**, 160). — Prismen (aus Alkohol). Zersetzt sich bei 185,5°.

5. ***5-Oxo-2-methyl-hexan-carbonsäure-(1), β-Methyl-δ-acetyl-n-valeriansäure*** $C_8H_{14}O_3 = CH_3\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Durch Oxydation von dl-1.4-Dimethyl-cyclohexanon-(2) mit CrO_3 in heißer schwefelsaurer Lösung (WALLACH, *A.* **397**, 193). — Wird durch Hypobromit zu β-Methyl-adipinsäure oxydiert.

Semicarbazon $C_9H_{17}O_3N_3 = H_2N\cdot CO\cdot NH\cdot N:C(CH_3)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)\cdot CH_2\cdot CO_2H$. Krystalle (aus Methanol). F: 146—147° (W., *A.* **397**, 194).

6. ***2-Oxo-heptan-carbonsäure-(3), α-Acetyl-n-capronsäure, α-Butyl-acetessigsäure*** $C_8H_{14}O_3 = CH_3\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH(CO\cdot CH_3)\cdot CO_2H$.

Äthylester $C_{10}H_{18}O_3 = CH_3\cdot [CH_2]_3\cdot CH(CO\cdot CH_3)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ *(S. 706)*. *B.* Aus Natriumacetessigester und Butylbromid in siedendem Alkohol (Organic Syntheses 7 [New York 1927], S. 36). — Gibt bei der elektrolytischen Reduktion an einer Bleikathode in alkoh. Schwefelsäure bei 55—60° n-Octan (TAFEL, *B.* **45**, 452; vgl. T., JÜRGENS, *B.* **42**, 2548). Gibt in alkoh. Natriumäthylat-Lösung beim Einleiten von Äthylnitrit bei 30—40° α-Oximino-n-capronsäureäthylester (KONDO, *Bio. Z.* **38**, 408).

7. ***5-Oxo-3-methyl-hexan-carbonsäure-(1), γ-Methyl-δ-acetyl-n-valeriansäure*** $C_8H_{14}O_3 = CH_3\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO_2H$ [1]). *B.* Aus inakt. 1.3-Dimethyl-cyclohexanon-(4) durch Oxydation mit CrO_3 (WALLACH, *A.* **395**, 85). — Liefert bei der Oxydation mit Natriumhypobromit β-Methyl-adipinsäure.

Eine Säure, der die gleiche Konstitution zugeschrieben wird, wurde von RUPE, SCHOBEL, ABEGG, *B.* **45**, 1531, aus Methylpulegen durch Ozonspaltung und durch Oxydation mit $KMnO_4$ dargestellt; das Semicarbazon dieser Säure schmilzt bei 150°.

Semicarbazon $C_9H_{17}O_3N_3 = H_2N\cdot CO\cdot NH\cdot N:C(CH_3)\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO_2H$. Krystalle (aus verd. Essigsäure). F: 136—137° (WALLACH, *A.* **395**, 85).

8. ***2-Oxo-5-methyl-hexan-carbonsäure-(3), α-Isobutyl-acetessigsäure*** $C_8H_{14}O_3 = (CH_3)_2CH\cdot CH_2\cdot CH(CO\cdot CH_3)\cdot CO_2H$.

Äthylester $C_{10}H_{18}O_3 = (CH_3)_2CH\cdot CH_2\cdot CH(CO\cdot CH_3)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ *(S. 707)*. Kp_{10}: 99° bis 100° (FREYLON, *A. ch.* [8] **19**, 555). Magnetische Susceptibilität: PASCAL, *Bl.* [4] **7**, 19; **9**, 812; *A. ch.* [8] **19**, 54. — Gibt beim Erhitzen mit Natriumäthylat in Alkohol Isocapronsäureäthylester und Natriumacetat (FR.).

9. ***4-Oxo-2.2-dimethyl-pentan-carbonsäure-(1), β.β-Dimethyl-γ-acetyl-buttersäure*** $C_8H_{14}O_3 = CH_3\cdot CO\cdot CH_2\cdot C(CH_3)_2\cdot CH_2\cdot CO_2H$ *(S. 707)*. *B.* Aus 1.1.3-Trimethyl-cyclopentanon-(4) bei der Oxydation mit Chromsäure im Wasserbade (WALLACH, *A.* **414**, 332). — *Darst.* 450 g Malonsäuredimethylester, 320 g Mesityloxyd, 75 g Natrium und 800 cm³ Methanol werden 10 Stdn. gekocht, das Reaktionsprodukt wird mit 5 l Wasser und 1,5 kg Baryt 24 Stdn. im Autoklaven auf 150° erhitzt, darauf mit Salzsäure angesäuert und mit Äther ausgezogen (RUZICKA, *Helv.* **2**, 154). — Kp_{17}: 150—155° (R.).

Semicarbazon $C_9H_{17}O_3N_3 = CH_3\cdot C(:N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2)\cdot CH_2\cdot C(CH_3)_2\cdot CH_2\cdot CO_2H$ *(S. 708)*. Krystalle (aus Alkohol). F: 168—169° (Zers.). Sehr wenig löslich in Alkohol (WALLACH, *A.* **414**, 332).

Äthylester $C_{10}H_{18}O_3 = CH_3\cdot CO\cdot CH_2\cdot C(CH_3)_2\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ *(S. 708)*. Kp_{13}: 110° bis 115° (RUZICKA, *Helv.* **2**, 155). — Liefert mit α-Brom-isobuttersäure und Zink die Verbindung $C_2H_5\cdot O_2C\cdot C(CH_3)_2 > C(CH_3) < \begin{matrix} O \text{———} CO \\ CH_2\cdot C(CH_3)_2 \end{matrix} > CH_2$ (Syst. No. 2619).

10. ***4-Oxo-3.3-dimethyl-pentan-carbonsäure-(1), γ.γ-Dimethyl-γ-acetyl-buttersäure*** $C_8H_{14}O_3 = CH_3\cdot CO\cdot C(CH_3)_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO_2H$ *(S. 708)*.

S. 708, Z. 15 v. u. nach „(Syst. No. 894)" schalte ein „oder von Isolauronsäure (Syst. No. 1285)".

*S. 708, Z. 14 v. u. nach „*BLANC, *Bl. [3]* **19**, *534" schalte ein „***21**, *844;".*

11. ***2-Oxo-3-methyl-hexan-carbonsäure-(3), α-Methyl-α-propyl-acetessigsäure*** $C_8H_{14}O_3 = CH_3\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot C(CH_3)(CO\cdot CH_3)\cdot CO_2H$.

Methylester $C_9H_{16}O_3 = CH_3\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot C(CH_3)(CO\cdot CH_3)\cdot CO_2\cdot CH_3$ *(S. 709)*. *B.* Aus α-Methyl-acetessigsäuremethylester, Propyljodid und Natrium in Methanol (TAFEL, *B.* **45**,

---

[1]) Vgl. auch nach dem Literatur-Schlußtermin des Ergänzungswerkes [1. I. 1920] GODCHOT, *Bl.* [4] **33**, 964.

449). — Kp_{11}: 80—84°. — Gibt bei der elektrolytischen Reduktion in alkoh. Schwefelsäure an Cadmiumkathoden einen Kohlenwasserstoff C_8H_{18} (Ergw. Bd. I, S. 63).

12. ***2-Oxo-4-methyl-hexan-carbonsäure-(3), a-sek.-Butyl-acetessigsäure*** $C_8H_{14}O_3 = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot CH(CO \cdot CH_3) \cdot CO_2H$.

Äthylester $C_{10}H_{18}O_3 = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot CH(CO \cdot CH_3) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ *(S. 709)*. $Kp_{14,5-15}$: 102,5—104,1° (TAFEL, *B.* **45**, 449). — Gibt bei der elektrolytischen Reduktion in alkoh. Schwefelsäure an Bleikathoden bei 65° einen Kohlenwasserstoff C_8H_{18} (Ergw. Bd. I, S. 63).

13. ***2-Oxo-3-äthyl-pentan-carbonsäure-(3), a.a-Diäthyl-acetessigsäure*** $C_8H_{14}O_3 = CH_3 \cdot CO \cdot C(C_2H_5)_2 \cdot CO_2H$.

Äthylester $C_{10}H_{18}O_3 = CH_3 \cdot CO \cdot C(C_2H_5)_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ *(S. 710)*. Kp_{10}: 92—92,5°; $D_4^{16,7}$: 0,9710 (v. AUWERS, *B.* **46**, 506; vgl. a. v. AU., *B.* **44**, 3533). Die Viscosität des frisch destillierten Esters ändert sich nicht mit der Zeit (THOLE, *Ph. Ch.* **74**, 686). Oberflächenspannung bei 30—50°: MORGAN, CHAZAL, *Am. Soc.* **35**, 1824. $n_\alpha^{16,1}$: 1,4305; $n_D^{16,1}$: 1,4327; $n_\beta^{16,1}$: 1,4383; $n_\gamma^{16,1}$: 1,4428 (v. AU., *B.* **44**, 3533; **46**, 506). Ultraviolettes Absorptionsspektrum in Alkohol: BIELECKI, HENRI, *C. r.* **158**, 867; HANTZSCH, *B.* **43**, 3057; **45**, 567. Gibt bei der elektrolytischen Reduktion in wäßrig-alkoholischer Schwefelsäure an einer Bleikathode bei 55—60° 3-Äthylhexan (TAFEL, *B.* **45**, 452; vgl. T., JÜRGENS, *B.* **42**, 2548).

Äthylester-semicarbazon $C_{11}H_{21}O_3N_3 = H_2N \cdot CO \cdot NH \cdot N:C(CH_3) \cdot C(C_2H_5)_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. Krystalle. F: 262° (MICHAEL, *Am. Soc.* **41**, 423).

14. ***3-Oxo-4.4-dimethyl-pentan-carbonsäure-(2), β-Oxo-a.γ.γ-trimethyl-n-valeriansäure*** $C_8H_{14}O_3 = (CH_3)_3C \cdot CO \cdot CH(CH_3) \cdot CO_2H$. *B.* Aus dem Äthylester durch Verseifung mit 1,5 Mol 30%iger Kalilauge (WAHLBERG, *B.* **44**, 2073). — Schuppen. Schmilzt bei 100—101° unter Zersetzung in CO_2 und Äthyl-tert.-butyl-keton. Leicht löslich in Alkohol, Äther, warmem Benzol, schwer in kaltem Benzol, unlöslich in Eisessig.

Äthylester $C_{10}H_{18}O_3 = (CH_3)_3C \cdot CO \cdot CH(CH_3) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Aus Trimethylacetyl-essigsäureäthylester, CH_3I und Natriumäthylat in siedendem Alkohol (WAHLBERG, *B.* **44**, 2073). — Kp_{15}: 93—94°. D_4^{18}: 0,955. — Beim Erhitzen mit Phenylhydrazin entsteht 4-Methyl-3-tert.-butyl-1-phenyl-pyrazolon-(5).

15. ***4-Oxo-3.3-dimethyl-pentan-carbonsäure-(2), γ-Oxo-a.β.β-trimethyl-n-valeriansäure, a.β.β-Trimethyl-lävulinsäure***[1]) $C_8H_{14}O_3 = CH_3 \cdot CO \cdot C(CH_3)_2 \cdot CH(CH_3) \cdot CO_2H$. *B.* Durch Oxydation des 1.1.2.5-Tetramethyl-cyclopenten-(2)-ons-(4) mit 4%iger $KMnO_4$-Lösung (LOCQUIN, *C. r.* **153**, 285). — Wird durch NaOCl zu Trimethylbernsteinsäure oxydiert.

Äthylester $C_{10}H_{18}O_3 = CH_3 \cdot CO \cdot C(CH_3)_2 \cdot CH(CH_3) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. Kp_{12}: 105—107° (LOCQUIN, *C. r.* **153**, 285).

Äthylester-semicarbazon $C_{11}H_{21}O_3N_3 = H_2N \cdot CO \cdot NH \cdot N:C(CH_3) \cdot C(CH_3)_2 \cdot CH(CH_3) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. Krystalle (aus absol. Alkohol). F: 158—159°. Leicht löslich in Äther (LOCQUIN, *C. r.* **153**, 285).

16. ***2-Oxo-3.4-dimethyl-pentan-carbonsäure-(3), a-Methyl-a-isopropyl-acetessigsäure*** $C_8H_{14}O_3 = (CH_3)_2CH \cdot C(CH_3)(CO \cdot CH_3) \cdot CO_2H$.

Methylester $C_9H_{16}O_3 = (CH_3)_2CH \cdot C(CH_3)(CO \cdot CH_3) \cdot CO_2 \cdot CH_3$. *B.* Aus a-Methyl-acetessigsäuremethylester, Isopropyljodid und Natriummethylat in Methanol (TAFEL, *B.* **45**, 450; vgl. auch WILLSTÄTTER, HATT, *A.* **418**, 151). — $Kp_{11,5}$: 73—76° (T.). — Gibt bei der elektrolytischen Reduktion in alkoh. Schwefelsäure an Cadmiumkathoden einen Kohlenwasserstoff C_8H_{18} (Ergw. Bd. I, S. 63) (T.). Gibt beim Kochen mit Bromwasserstoffsäure (D: 1,49) und Eisessig a-Methyl-a-isopropyl-aceton (W., H.).

8. Oxocarbonsäuren $C_9H_{16}O_3$.

1. ***2-Oxo-octan-carbonsäure-(1), β-Oxo-pelargonsäure*** $C_9H_{16}O_3 = CH_3 \cdot [CH_2]_5 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CO_2H$.

Äthylester $C_{11}H_{20}O_3 = CH_3 \cdot [CH_2]_5 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ *(S. 712)*. *B.* Aus Essigester und Önanthsäureäthylester bei Einw. von Natrium (WAHL, DOLL, *Bl.* [4] **13**, 274). — Kp_{11}: 123—126°. — Bildet bei der Einw. von Stickoxyden in Gegenwart von Essigsäureanhydrid Önanthoylglyoxylsäureäthylester (W., D., *C. r.* **154**, 1238; *Bl.* [4] **13**, 343).

2. ***6-Oxo-octan-carbonsäure-(1), ε-Propionyl-n-capronsäure*** $C_9H_{16}O_3 = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot [CH_2]_5 \cdot CO_2H$ *(S. 712)*. *B.* Vgl. a. BLAISE, KOEHLER, *Bl.* [4] **7**, 224. —

[1]) Vgl. dazu nach dem Literatur-Schlußtermin des Ergänzungswerkes [1. I. 1920] BARDHAN, *Soc.* **1928**, 2612.

Blättchen (aus Äther + Petroläther). Sehr leicht löslich in Äther, Eisessig, schwer in Petroläther und Wasser. — Wird durch Zink in alkal. Lösung bei Gegenwart von Platin zu 6-Oxy-octan-carbonsäure-(1) reduziert (BL., K., *Bl.* [4] 7, 415). — $KC_9H_{15}O_3 + 8H_2O$. Krystalle (aus Wasser). Leicht löslich in heißem, ziemlich schwer in kaltem Wasser. — $Cu(C_9H_{15}O_3)_2$. Grünes Pulver. Unlöslich in allen Lösungsmitteln. Wird durch siedenden Alkohol reduziert.

Semicarbazon $C_{10}H_{19}O_3N_3 = CH_3\cdot CH_2\cdot C(:N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2)\cdot [CH_2]_5\cdot CO_2H$. Krystalle (aus Alkohol). F: 169°. Ziemlich löslich in heißem, sehr wenig in kaltem Alkohol (BL., K., *Bl.* [4] 7, 224).

Methylester $C_{10}H_{18}O_3 = CH_3\cdot CH_2\cdot CO\cdot [CH_2]_5\cdot CO_2\cdot CH_3$. Farblose Flüssigkeit. Kp_{21}: 143° (BL., K., *Bl.* [4] 7, 224).

Äthylester $C_{11}H_{20}O_3 = CH_3\cdot CH_2\cdot CO\cdot [CH_2]_5\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ *(S. 712)*. Farblose Flüssigkeit. Kp_{21}: 153° (BL., K., *Bl.* [4] 7, 224). — {Geht unter der Einw. von trocknem Natriumäthylat ... in 1-Propylon-(1¹)-cyclohexanon-(2) über (BL., K., *C. r.* **148**, 1403}; *Bl.* [4] 7, 719).

Äthylester-semicarbazon $C_{12}H_{23}O_3N_3 = CH_3\cdot CH_2\cdot C(:N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2)\cdot [CH_2]_5\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. Krystalle (aus Äther). F: 85°. Leicht löslich in Alkohol, ziemlich in Benzol und heißem Äther, schwer in kaltem Äther (BL., K., *Bl.* [4] 7, 224).

3. ***8-Oxo-octan-carbonsäure-(1), ϑ-Oxo-pelargonsäure, Azelainaldehydsäure*** $C_9H_{16}O_3 = OHC\cdot [CH_2]_7\cdot CO_2H$ *(S. 712)*. *B.* Aus α-Linolensäureozonidperoxyd (Ergw. Bd. II, S. 216) bei der Zersetzung mit Wasser (ERDMANN, *H.* **74**, 192). Entsteht anscheinend bei der Einw. von Ozon auf Ricinolsäure (NOORDUYN, *R.* **38**, 323). — F: ca. 70°; Kp_{15}: 181—182° (HALLER, BROCHET, *C. r.* **150**, 501). — p-Nitro-phenylhydrazon $C_{15}H_{21}O_4N_3$. F: 129—130° (HARRIES, *A.* **374**, 365).

Semicarbazon $C_{10}H_{19}O_3N_3 = H_2N\cdot CO\cdot NH\cdot N:CH\cdot [CH_2]_7\cdot CO_2H$ *(S. 713)*. F: 162° bis 163° (HALLER, BROCHET, *C. r.* **150**, 502).

Methylester $C_{10}H_{18}O_3 = OHC\cdot [CH_2]_7\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Durch Behandeln des Ozonids $C_{19}H_{36}O_7$ des Ricinolsäuremethylesters (S. 138) mit Sodalösung (HALLER, BROCHET, *C. r.* **150**, 501). — Kp_{15}: 140—145°.

Äthylester $C_{11}H_{20}O_3 = OHC\cdot [CH_2]_7\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ *(S. 713)*. Kp_{12}: 151—154° (HARRIES, *A.* **374**, 366).

Diäthylacetal des Azelainaldehydsäureäthylesters, ϑ.ϑ-Diäthoxy-pelargonsäureäthylester $C_{15}H_{30}O_4 = (C_2H_5\cdot O)_2CH\cdot [CH_2]_7\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ *(S. 713)*. D_{19}^{19}: 0,9682 (HARRIES, *A.* **374**, 366). n_α^{19}: 1,4342; n_D^{19}: 1,4367; n_γ^{19}: 1,4463.

4. ***5-Oxo-2-methyl-heptan-carbonsäure-(1), β-Methyl-δ-propionyl-n-valeriansäure*** $C_9H_{16}O_3 = CH_3\cdot CH_2\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Durch Oxydation von inaktivem 1-Methyl-4-äthyl-cyclohexanon-(3) mit Chromsäure (WALLACH, *A.* **397**, 206).

Semicarbazon $C_{10}H_{19}O_3N_3 = CH_3\cdot CH_2\cdot C(:N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)\cdot CH_2\cdot CO_2H$. F: 145° (WALLACH, *A.* **397**, 206).

5. ***6-Oxo-2-methyl-heptan-carbonsäure-(1), β-Methyl-ε-acetyl-n-capronsäure*** $C_9H_{16}O_3 = CH_3\cdot CO\cdot [CH_2]_3\cdot CH(CH_3)\cdot CH_2\cdot CO_2H$ *(S. 713)*. *B.* Aus 2.6-Dimethyl-decadien-(1.8 und 2.8) bei der Ozonspaltung (RUPE, *A.* **402**, 171). — Kp_{12}: 172—174° (LESER, *A. ch.* [8] **26**, 237).

Semicarbazon $C_{10}H_{19}O_3N_3 = CH_3\cdot C(:N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2)\cdot [CH_2]_3\cdot CH(CH_3)\cdot CH_2\cdot CO_2H$ *(S. 713)*. Krystalle (aus Methanol); F: 141—142° (L., *A. ch.* [8] **26**, 237). Nadeln (aus Wasser); F: 135—136°; ziemlich schwer löslich in kaltem Alkohol (R., *A.* **402**, 170).

6. ***5-Oxo-4-methyl-heptan-carbonsäure-(1), δ-Propionyl-n-capronsäure*** $C_9H_{16}O_3 = CH_3\cdot CH_2\cdot CO\cdot CH(CH_3)\cdot [CH_2]_3\cdot CO_2H$. *B.* Aus 1-Methyl-1-propionyl-cyclopentanon-(2) und kalter wäßr. Kalilauge (BLAISE, KOEHLER, *Bl.* [4] 7, 714, 718). — Kp_{10}: 164°.

Semicarbazon $C_{10}H_{19}O_3N_3 = CH_3\cdot CH_2\cdot C(:N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2)\cdot CH(CH_3)\cdot [CH_2]_3\cdot CO_2H$. Krystalle (aus Alkohol). F: 139,5°; leicht löslich in heißem Alkohol (BL., K., *Bl.* [4] 7, 718).

7. ***5-Oxo-4-äthyl-hexan-carbonsäure-(1), δ-Acetyl-önanthsäure*** $C_9H_{16}O_3 = CH_3\cdot CO\cdot CH(C_2H_5)\cdot [CH_2]_3\cdot CO_2H$.

Äthylester $C_{11}H_{20}O_3 = CH_3\cdot CO\cdot CH(C_2H_5)\cdot [CH_2]_3\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ *(S. 713)*. Vgl. auch BLAISE, KOEHLER, *Bl.* [4] 7, 717.

8. ***6-Oxo-2-methyl-heptan-carbonsäure-(2), α.α-Dimethyl-δ-acetyl-n-valeriansäure, Geronsäure*** $C_9H_{16}O_3 = CH_3\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot C(CH_3)_2\cdot CO_2H$ *(S. 713)*. *B.* Durch Oxydation von 1.1.3-Trimethyl-cyclohexanon-(2) mit 3%iger $KMnO_4$-Lösung in der Kälte (MASSON, *C. r.* **154**, 518). — Kp_{31}: 190—191°.

Semicarbazon $C_{10}H_{19}O_3N_3 = H_2N\cdot CO\cdot NH\cdot N:C(CH_3)\cdot[CH_2]_3\cdot C(CH_3)_2\cdot CO_2H$ *(S. 714).* F: 164° (M.).

9. ***6-Oxo-2-methyl-heptan-carbonsäure-(3), α-Isopropyl-γ-acetyl-buttersäure*** $C_9H_{16}O_3 = CH_3\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH(CO_2H)\cdot CH(CH_3)_2$ *(S. 714).*

a) ***Inaktive***[1]) ***α-Isopropyl-γ-acetyl-buttersäure*** $C_9H_{16}O_3 = CH_3\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH(CO_2H)\cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Bei der Oxydation von p-Menthen-(1)-on-(3) (schwach rechtsdrehend) mit alkal. $KMnO_4$-Lösung (SCHIMMEL & Co., *C.* **1910 II**, 1756). Aus α-Oxy-α-methyl-α'-isopropyl-adipinsäure durch Oxydation mit CrO_3 in Eisessiglösung (SCH. & Co.). — Wird durch Natriumhypobromit zu α-Isopropyl-glutarsäure oxydiert.

Semicarbazon $C_{10}H_{19}O_3N_3 = H_2N\cdot CO\cdot NH\cdot N:C(CH_3)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH(CO_2H)\cdot CH(CH_3)_2$. F: 158—159° (SCH. & Co.).

b) ***Linksdrehende α-Isopropyl-γ-acetyl-buttersäure*** $C_9H_{16}O_3 = CH_3\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH(CO_2H)\cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Als Hauptprodukt bei der Oxydation von Apofenchen mit 2%iger $KMnO_4$-Lösung in der Kälte (WALLACH, *A.* **379**, 187). — Kp_{19}: 175—180°. D^{16}: 1,047. $[\alpha]_D$: —6,18°. — Geht bei der Oxydation mit Natriumhypobromit in linksdrehende α-Isopropyl-glutarsäure über.

Semicarbazon $C_{10}H_{19}O_3N_3 = H_2N\cdot CO\cdot NH\cdot N:C(CH_3)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH(CO_2H)\cdot CH(CH_3)_2$. Amorph. F: 138—140°, bei schnellem Erhitzen 150—152°. Äußerst leicht löslich in Alkohol, ziemlich leicht in Wasser und Äther (W.).

10. ***4-Oxo-2.5-dimethyl-hexan-carbonsäure-(1), β-Methyl-γ-isobutyryl-buttersäure*** $C_9H_{16}O_3 = (CH_3)_2CH\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Aus inakt. 1-Methyl-3-isopropyl-cyclopentanon-(4) durch Oxydation mit CrO_3 (WALLACH, *A.* **394**, 374). — Bei weiterer Oxydation mit CrO_3 entsteht β-Methyl-glutarsäure.

Oxim $C_9H_{17}O_3N = (CH_3)_2CH\cdot C(:N\cdot OH)\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)\cdot CH_2\cdot CO_2H$. F: 76—77° (W., *A.* **394**, 375).

Semicarbazon $C_{10}H_{19}O_3N_3 = (CH_3)_2CH\cdot C(:N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2)\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)\cdot CH_2\cdot CO_2H$. F: 164° (W., *A.* **394**, 374).

11. ***5-Oxo-2.2-dimethyl-hexan-carbonsäure-(1), β.β-Dimethyl-δ-acetyl-n-valeriansäure*** $C_9H_{16}O_3 = CH_3\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot C(CH_3)_2\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Aus 1.1.4-Trimethyl-cyclohexen-(3) bei der Spaltung mit Ozon in Eisessig (v. AUWERS, LANGE, *A.* **409**, 171). — Kp_{17}: 178°. $D_4^{14,7}$: 1,0370. $n_\alpha^{14,3}$: 1,4565; $n_D^{14,3}$: 1,459; $n_\beta^{14,3}$: 1,4652.

Semicarbazon $C_{10}H_{19}O_3N_3 = CH_3\cdot C(:N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot C(CH_3)_2\cdot CH_2\cdot CO_2H$. Blättchen oder Nadeln (aus Methanol oder Essigester). F: 156—158° (v. AU., L., *A.* **409**, 172). Unlöslich in Äther, Benzol, Ligroin, schwer löslich in Essigester, leicht in Methanol, sehr leicht in Eisessig.

12. ***5-Oxo-4.4-dimethyl-hexan-carbonsäure-(1), δ-Methyl-δ-acetyl-n-capronsäure*** $C_9H_{16}O_3 = CH_3\cdot CO\cdot C(CH_3)_2\cdot[CH_2]_3\cdot CO_2H$. *B.* Entsteht bei der Oxydation von 1.1.2-Trimethyl-cyclohexanon-(3) oder 1.1.2-Trimethyl-cyclohexanol-(3) mit $KMnO_4$ (CROSSLEY, RENOUF, *Soc.* **99**, 1110, 1111). — Farblose Flüssigkeit. Kp_{26}: 188,5°. Sehr wenig löslich in kaltem Wasser. — Hypobromit oxydiert zu α.α-Dimethyl-adipinsäure. — $AgC_9H_{15}O_3$. Weißer Niederschlag.

Oxim $C_9H_{17}O_3N = CH_3\cdot C(:N\cdot OH)\cdot C(CH_3)_2\cdot[CH_2]_3\cdot CO_2H$. Nadeln (aus Wasser) vom Schmelzpunkt 104—105° oder Nadeln mit $^1/_2C_6H_6$ (aus Benzol), die unscharf bei 92—93° schmelzen (CR., R., *Soc.* **99**, 1111). Leicht löslich in organischen Flüssigkeiten außer in Petroläther.

Semicarbazon $C_{10}H_{19}O_3N_3 = CH_3\cdot C(:N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2)\cdot C(CH_3)_2\cdot[CH_2]_3\cdot CO_2H$. Nadeln (aus Alkohol). F: 169° (Zers.) (CR., R., *Soc.* **99**, 1111). — Sehr wenig löslich in Essigester, Chloroform, Benzol, Aceton, schwer in Methanol und Alkohol.

13. ***2-Oxo-5-methyl-heptan-carbonsäure-(3), γ-Methyl-α-acetyl-n-capronsäure*** $C_9H_{16}O_3 = CH_3\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)\cdot CH_2\cdot CH(CO\cdot CH_3)\cdot CO_2H$. (Rechtsdrehende Form, α-d-Amyl-acetessigsäure.)

Äthylester $C_{11}H_{20}O_3 = CH_3\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)\cdot CH_2\cdot CH(CO\cdot CH_3)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ *(S. 716). B.* Aus Acetessigester, Natriumäthylat und akt. Amylbromid in Alkohol (RUPE, WILD, *A.* **414**, 117). — Kp_{10}: 112°. D_4^{20}: 0,9513. $[\alpha]_D^{20}$: +13,66° (unverdünnt), +14,11° (in Benzol; p = 10). — $FeCl_3$ färbt die alkoh. Lösung tief blauviolett.

S. 716, Z. 33 v. o. statt „48,93°" lies „+ 8,93°".

14. ***4-Oxo-2-isopropyl-pentan-carbonsäure-(1), β-Isopropyl-γ-acetyl-buttersäure aus Apofenchen*** $C_9H_{16}O_3 = CH_3\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH[CH(CH_3)_2]\cdot CH_2\cdot CO_2H$

[1]) Vgl. α-Isopropyl-glutarsäure, Ergw. Bd. II, S. 287.

(S. 717). *B.* {Durch Oxydation von Apofenchen ... (BOUVEAULT, LEVALLOIS, *C. r.* **146**, 182}; *Bl.* [4] 7, 809; WALLACH, *A.* **379**, 186). — Krystalle. F: 19°; $[\alpha]_D^{19}$: +0,61° (in Äther; p = 21) (W.).

Oxim $C_9H_{17}O_3N = CH_3\cdot C(:N\cdot OH)\cdot CH_2\cdot CH[CH(CH_3)_2]\cdot CH_2\cdot CO_2H$. Tafeln (aus Methanol). F: 118—119° (W., *A.* **379**, 186).

Semicarbazon $C_{10}H_{19}O_3N_3 = CH_3\cdot C(:N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2)\cdot CH_2\cdot CH[CH(CH_3)_2]\cdot CH_2\cdot CO_2H$ *(S. 717)*. Nadeln (aus Methanol). F: 173—175° (W., *A.* **379**, 186).

15. ***2-Oxo-3.5-dimethyl-hexan-carbonsäure-(3), a-Methyl-a-isobutyl-acetessigsäure*** $C_9H_{16}O_3 = (CH_3)_2CH\cdot CH_2\cdot C(CH_3)(CO_2H)\cdot CO\cdot CH_3$.

Äthylester $C_{11}H_{20}O_3 = (CH_3)_2CH\cdot CH_2\cdot C(CH_3)(CO_2\cdot C_2H_5)\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Aus α-Isobutyl-acetessigester, Natriumamid und Methyljodid in Benzol (FREYLON, *A. ch.* [8] **19**, 557). — Kp_{23}: 115—117°. D_4^0: 0,964. — Wird durch $FeCl_3$ nicht gefärbt. Reagiert nicht mit Hydrazinhydrat. Ist beständig gegen wäßrige 30%ige Kalilauge bei 110°.

16. ***3-Oxo-2.4.4-trimethyl-pentan-carbonsäure-(2), Pentamethylacetessigsäure*** $C_9H_{16}O_3 = (CH_3)_3C\cdot CO\cdot C(CH_3)_2\cdot CO_2H$.

Äthylester $C_{11}H_{20}O_3 = (CH_3)_3C\cdot CO\cdot C(CH_3)_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus 3-Oxo-4.4-dimethyl-pentan-carbonsäure-(2)-äthylester, CH_3I und $NaO\cdot C_2H_5$ in siedendem Alkohol (WAHLBERG, *B.* **44**, 2075). — Kp_{15}: 98,5—99°. — Gibt beim Kochen mit verd. Schwefelsäure Pentamethylaceton(?). Bei längerem Erhitzen mit Phenylhydrazin entsteht eine Verbindung vom Schmelzpunkt 107—108° (unlöslich in Alkali, leicht löslich in organischen Mitteln).

9. Oxocarbonsäuren $C_{10}H_{18}O_3$.

1. ***7-Oxo-nonan-carbonsäure-(1), ζ-Propionyl-önanthsäure*** $C_{10}H_{18}O_3 = CH_3\cdot CH_2\cdot CO\cdot[CH_2]_6\cdot CO_2H$ *(S. 718)*. Blättchen. F: 64° (BLAISE, KOEHLER, *Bl.* [4] 7, 225). Sehr leicht löslich in Äther, schwer in Wasser. — $Pb(C_{10}H_{17}O_3)_2$. Nadeln (aus viel siedendem Wasser).

Semicarbazon $C_{11}H_{21}O_3N_3 = CH_3\cdot CH_2\cdot C(:N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2)\cdot[CH_2]_6\cdot CO_2H$. Krystalle (aus Eisessig). F: 184° (MAQUENNEscher Block). Leicht löslich in heißem, schwer in kaltem Eisessig (BL., K., *Bl.* [4] 7, 225).

Äthylester $C_{12}H_{22}O_3 = CH_3\cdot CH_2\cdot CO\cdot[CH_2]_6\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. Kp_{15}: 157° (BL., K., *Bl.* [4] 7, 225).

2. ***8-Oxo-nonan-carbonsäure-(1), η-Acetyl-n-caprylsäure*** $C_{10}H_{18}O_3 = CH_3\cdot CO\cdot[CH_2]_7\cdot CO_2H$ [1]). *B.* Durch Oxydation von Undecen-(1)-on-(10) mit Permanganat (VAN ROMBURGH, *Akad. Amsterdam Versl.* **20** [1911], 195). — F: 49°. — Wird durch Chromsäuregemisch zu Korksäure, durch Natriumhypobromit zu Azelainsäure und CBr_4 oxydiert.

3. ***9-Oxo-nonan-carbonsäure-(1), Sebacinaldehydsäure*** $C_{10}H_{18}O_3 = OHC\cdot[CH_2]_8\cdot CO_2H$. *B.* Bei Einw. von Ozon auf ι.κ-Undecylensäure in Chloroform (NOORDUYN, *R.* **38**, 327). — F: 126°. Leicht löslich in Alkohol und Äther, unlöslich in Wasser.

Semicarbazon $C_{11}H_{21}O_3N_3 = H_2N\cdot CO\cdot NH\cdot N:CH\cdot[CH_2]_8\cdot CO_2H$. Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 168°. Schwer löslich in Wasser (N., *R.* **38**, 328).

Methylester $C_{11}H_{20}O_3 = OHC\cdot[CH_2]_8\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Aus ι.κ-Undecylensäuremethylester beim Ozonisieren in Chloroform unter Wasser (HARDING, WALSH, WEIZMANN, *Soc.* **99**, 451). — Riecht angenehm fruchtartig.

Methylester-semicarbazon $C_{12}H_{23}O_3N_3 = H_2N\cdot CO\cdot NH\cdot N:CH\cdot[CH_2]_8\cdot CO_2\cdot CH_3$. Nadeln (aus Alkohol). F: 94—96° (H., W., W., *Soc.* **99**, 451).

4. ***5-Oxo-4-äthyl-heptan-carbonsäure-(1), δ-Propionyl-önanthsäure*** $C_{10}H_{18}O_3 = CH_3\cdot CH_2\cdot CO\cdot CH(C_2H_5)\cdot[CH_2]_3\cdot CO_2H$. *B.* Aus 1-Äthyl-1-propionyl-cyclopentanon-(2) und kalter wäßr. Kalilauge (BLAISE, KOEHLER, *Bl.* [4] 7, 718). — Kp_{11}: 177°. Unlöslich in Wasser, löslich in organischen Lösungsmitteln. — p-Nitro-phenylhydrazon $C_{16}H_{23}O_4N_3$. F: 73° (Quecksilberbad), 83—84° (unscharf, bei langsamem Erhitzen) (BL., K.).

Semicarbazon $C_{11}H_{21}O_3N_3 = CH_3\cdot CH_2\cdot C(:N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2)\cdot CH(C_2H_5)\cdot[CH_2]_3\cdot CO_2H$. Krystallpulver (aus Alkohol). F: 158—159°. Leicht löslich in heißem Alkohol (BL., K., *Bl.* [4] 7, 719).

Äthylester $C_{12}H_{22}O_3 = CH_3\cdot CH_2\cdot CO\cdot CH(C_2H_5)\cdot[CH_2]_3\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. Kp_{11}: 136° (BL., K., *Bl.* [4] 7, 719).

---

[1]) Das Semicarbazon des Äthylesters schmilzt bei 102—103° und ist identisch (Misch-Schmelzpunkt) mit der von RUZICKA, STOLL (*Helv.* **10**, 691) ausgehend von Azelainsäure gewonnenen Verbindung (RUZ., Priv.-Mitt.).

5. ***5-Oxo-2.6-dimethyl-heptan-carbonsäure-(1), β-Methyl-δ-isobutyryl-n-valeriansäure*** $C_{10}H_{18}O_3$ = $(CH_3)_2CH\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)\cdot CH_2\cdot CO_2H$ *(S. 719)*. *B.* Aus 4.5-Dibrom-p-menthanon-(3) beim Schütteln mit wäßr. Kalilauge (WALLACH, *A.* **414**, 293). — $AgC_{10}H_{17}O_3$.

Oxim „Menthoximsäure" $C_{10}H_{19}O_3N$ = $(CH_3)_2CH\cdot C(:N\cdot OH)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)\cdot CH_2\cdot CO_2H$ *(S. 719)*. F: 98—99° (LESER, *A. ch.* [8] **26**, 242).

Semicarbazon $C_{11}H_{21}O_3N_3$ = $(CH_3)_2CH\cdot C(:N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)\cdot CH_2\cdot CO_2H$ *(S. 719)*. Krystalle (aus Methanol). F: 164—166° bei schnellem, 161—163° bei langsamem Erhitzen (WALLACH, *A.* **414**, 293).

6. ***6-Oxo-2.2-dimethyl-heptan-carbonsäure-(1), β.β-Dimethyl-ε-acetyl-n-capronsäure*** $C_{10}H_{18}O_3$ = $CH_3\cdot CO\cdot [CH_2]_3\cdot C(CH_3)_2\cdot CH_2\cdot CO_2H$ *(S. 720)*. *B.* In geringer Menge bei der Hydrolyse des 1.1-Dimethyl-4-acetyl-cyclohexanons-(3) durch siedende Alkalilauge (LESER, *A. ch.* [8] **26**, 256).

Oxim $C_{10}H_{19}O_3N$ = $CH_3\cdot C(:N\cdot OH)\cdot [CH_2]_3\cdot C(CH_3)_2\cdot CH_2\cdot CO_2H$ *(S. 720)*. Krystalle (aus Benzol). F: 93° (L., *A. ch.* [8] **26**, 256).

7. ***6-Oxo-2.5-dimethyl-heptan-carbonsäure-(1), β-Methyl-ε-acetyl-önanthsäure*** $C_{10}H_{18}O_3$ = $CH_3\cdot CO\cdot CH(CH_3)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)\cdot CH_2\cdot CO_2H$ *(S. 720)*. Vgl. auch LESER, *A. ch.* [8] **26**, 240.

8. ***6-Oxo-4.4-dimethyl-heptan-carbonsäure-(1), δ.δ-Dimethyl-ε-acetyl-n-capronsäure*** $C_{10}H_{18}O_3$ = $CH_3\cdot CO\cdot CH_2\cdot C(CH_3)_2\cdot [CH_2]_3\cdot CO_2H$ *(S. 720)*. Kp_{12}: 181° (LESER, *A. ch.* [8] **26**, 248). — Wird durch Natrium und Alkohol zu 6-Oxy-4.4-dimethyl-heptan-carbonsäure-(1) reduziert.

Oxim $C_{10}H_{19}O_3N$ = $CH_3\cdot C(:N\cdot OH)\cdot CH_2\cdot C(CH_3)_2\cdot [CH_2]_3\cdot CO_2H$ *(S. 720)*. Vgl. auch L., *A. ch.* [8] **26**, 248.

Äthylester $C_{12}H_{22}O_3$ = $CH_3\cdot CO\cdot CH_2\cdot C(CH_3)_2\cdot [CH_2]_3\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ *(S. 720)*. Vgl. auch L., *A. ch.* [8] **26**, 248.

9. ***5-Oxo-2-isopropyl-hexan-carbonsäure-(1), β-Isopropyl-δ-acetyl-n-valeriansäure*** $C_{10}H_{18}O_3$ = $CH_3\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH[CH(CH_3)_2]\cdot CH_2\cdot CO_2H$ *(vgl. S. 720)*.

a) ***Optisch aktives Präparat aus d-Carvotanacetondibromid*** $C_{10}H_{18}O_3$ = $CH_3\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH[CH(CH_3)_2]\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Aus d-Carvotanacetondibromid beim Schütteln mit wäßr. Kalilauge (WALLACH, *A.* **414**, 284). — Kp_3: 220—240°. Erstarrt in einer Kältemischung. — Liefert bei der Oxydation mit Hypobromit aktive β-Isopropyl-adipinsäure. — $AgC_{10}H_{17}O_3$.

Oxim $C_{10}H_{19}O_3N$ = $CH_3\cdot C(:N\cdot OH)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH[CH(CH_3)_2]\cdot CH_2\cdot CO_2H$. Krystalle (aus Äther + Ligroin). F: 87—89° (W., *A.* **414**, 285).

Semicarbazon $C_{11}H_{21}O_3N_3$ = $CH_3\cdot C(:N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH[CH(CH_3)_2]\cdot CH_2\cdot CO_2H$. Krystalle (aus Methanol). F: 158—159° (W., *A.* **414**, 285).

b) ***Optisch aktives Präparat aus Tetrahydrocarvon***[1]) $C_{10}H_{18}O_3$ = $CH_3\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH[CH(CH_3)_2]\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Durch Oxydation von linksdrehendem Tetrahydrocarvon mit Chromschwefelsäure unter Kühlung (CHALLENGER, Dissert. [Göttingen 1912], S. 38; WALLACH, *A.* **414**, 286). — Gibt bei der Oxydation mit Hypobromit rechtsdrehende β-Isopropyl-adipinsäure.

Oxim $C_{10}H_{19}O_3N$ = $CH_3\cdot C(:N\cdot OH)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH[CH(CH_3)_2]\cdot CH_2\cdot CO_2H$. F: 63—63,5° (W., *A.* **414**, 286).

Semicarbazon $C_{11}H_{21}O_3N_3$ = $CH_3\cdot C(:N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH[CH(CH_3)_2]\cdot CH_2\cdot CO_2H$. F: 155—156° (W., *A.* **414**, 286).

c) ***Optisch inaktives Präparat aus β-Thujaketonsäure, Dihydrothujaketonsäure*** $C_{10}H_{18}O_3$ = $CH_3\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH[CH(CH_3)_2]\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Durch Hydrierung des Natriumsalzes der β-Thujaketonsäure in wäßr. Lösung in Gegenwart von kolloidalem Palladium (WALLACH, CHALLENGER, *A.* **381**, 83). — Flüssig. — Liefert bei der Oxydation mit Natriumhypobromit inaktive β-Isopropyl-adipinsäure.

Semicarbazon $C_{11}H_{21}O_3N_3$ = $CH_3\cdot C(:N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH[CH(CH_3)_2]\cdot CH_2\cdot CO_2H$. F: ca. 140° (unscharf) (W., CH., *A.* **381**, 83).

---

[1]) Nach WALLACH (*A* **414**, 286) war die im *Hptw.* *(S 720)* beschriebene β-Isopropyl-δ-acetyl-n-valeriansäure aus Tetrahydrocarvon optisch inaktiv.

10. Oxocarbonsäuren $C_{11}H_{20}O_3$.

1. ***6-Oxo-2.7-dimethyl-octan-carbonsäure-(3) oder 4-Oxo-5-methyl-2-isopropyl-hexan-carbonsäure-(1), a (oder β)-Isopropyl-γ-isobutyryl-buttersäure (?)*** $C_{11}H_{20}O_3 = (CH_3)_2CH \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CO_2H) \cdot CH(CH_3)_2$ oder $(CH_3)_2CH \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH(CH_2 \cdot CO_2H) \cdot CH(CH_3)_2$(?). *B.* Entsteht aus dem Kohlenwasserstoffgemisch, das beim Erhitzen von 1-Methyl-1-[α-oxy-äthyl]-3-isopropyl-cyclopentan mit $ZnCl_2$ erhalten wird, durch Ozonspaltung (MEERWEIN, *A.* **405**, 168). — Öl. Kp_{16}: 180—186°.

2. ***1-Oxo-4-methyl-2-isobutyl-pentan-carbonsäure-(1), Diisobutylbrenztraubensäure*** $C_{11}H_{20}O_3 = [(CH_3)_2CH \cdot CH_2]_2CH \cdot CO \cdot CO_2H$. *B.* Durch Oxydation von α.α-Diisobutyl-aceton mit $KMnO_4$ in alkal. Lösung (FREYLON, *A. ch.* [8] **20**, 101). — Kp_{14}: 124—126°.

Oxim $C_{11}H_{21}O_3N = [(CH_3)_2CH \cdot CH_2]_2CH \cdot C(:N \cdot OH) \cdot CO_2H$. Blättchen (aus Alkohol). F: 159—160° (Zers.) (FR., *A. ch.* [8] **20**, 102). Leicht löslich in kaltem Alkohol und Äther.

Semicarbazon $C_{12}H_{23}O_3N_3 = [(CH_3)_2 \cdot CH \cdot CH_2]_2CH \cdot C(CO_2H):N \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2$. Krystallpulver (aus Äther + Petroläther). F: 165—166° (FR., *A. ch.* [8] **20**, 102). Unlöslich in Wasser, sehr leicht löslich in Alkohol und Methanol, ziemlich in Äther, schwer in Ligroin.

3. ***4-Oxo-2.3.3.5-tetramethyl-hexan-carbonsäure-(1), δ-Oxo-β.γ.γ.ε-tetramethyl-önanthsäure (?)*** $C_{11}H_{20}O_3 = (CH_3)_2CH \cdot CO \cdot C(CH_3)_2 \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CO_2H$(?). *B.* Eine Verbindung, der vielleicht diese Konstitution zukommt, entsteht in geringer Menge bei der Ozonspaltung des Kohlenwasserstoffgemisches, das beim Erhitzen von 1.2.2.3-Tetramethyl-1-[α-oxy-äthyl]-cyclopentan mit $ZnCl_2$ erhalten wird (MEERWEIN, *A.* **417**, 276). — Kp_{19}: 180—185°.

11. 2-Oxo-6.10-dimethyl-undecan-carbonsäure-(3), α-Tetrahydrogeranyl-acetessigsäure $C_{14}H_{26}O_3 = (CH_3)_2CH \cdot [CH_2]_3 \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CO \cdot CH_3) \cdot CO_2H$.

Äthylester $C_{16}H_{30}O_3 = (CH_3)_2CH \cdot [CH_2]_3 \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CO \cdot CH_3) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Aus 8-Brom-2.6-dimethyl-octan und Natrium-acetessigester in absol. Alkohol (ISHIZAKA, *B.* **47**, 2455). — Kp_{10}: 164—166°. — Färbt sich mit $FeCl_3$ violett. Gibt beim Behandeln mit 3%iger alkoh. Kalilauge Hexahydropseudojonon.

12. Oxocarbonsäuren $C_{15}H_{28}O_3$.

1. ***2-Oxo-tetradecan-carbonsäure-(3), α-n-Undecyl-acetessigsäure*** $C_{15}H_{28}O_3 = CH_3 \cdot [CH_2]_{10} \cdot CH(CO \cdot CH_3) \cdot CO_2H$.

Äthylester $C_{17}H_{32}O_3 = CH_3 \cdot [CH_2]_{10} \cdot CH(CO \cdot CH_3) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Beim Erhitzen vom Natrium-acetessigester mit Undecyljodid in Alkohol im Rohr auf 120° (MAJIMA, NAKAMURA, *B.* **48**, 1602). — Öl. Kp_1: 145—150°. — Gibt beim Erwärmen mit alkoh. Kalilauge Methyl-n-dodecyl-keton.

2. ***Oxocarbonsäure*** $C_{15}H_{28}O_3$. Bildung bei der Oxydation von Tetrahydroelemen (Syst. No. 453) mit Ozon sowie durch Oxydation der hierbei erhaltenen Fraktion vom Kp_{10}: 140—170° mit $KMnO_4$ in der Kälte (SEMMLER, LIAO, *B.* **50**, 1289). — Kp_{10}: 180—193°. D^{20}: 0,9983. n_D: 1,4703. α_D: —4°. — Gibt bei der Oxydation mit alkal. Bromlösung eine Dicarbonsäure $C_{12}H_{22}O_4$(?). — Liefert einen Methylester vom Kp_{10}: 165—170°.

13. 8-Oxo-hexadecan-carbonsäure-(1), ϑ-Keto-margarinsäure $C_{17}H_{32}O_3 = CH_3 \cdot [CH_2]_7 \cdot CO \cdot [CH_2]_7 \cdot CO_2H$.

B. Aus α-Oxy-α-n-octyl-sebacinsäure durch Oxydation mit $KMnO_4$ in wäßr. Aceton, beim Schmelzen mit KOH oder beim Erhitzen mit 60%iger Schwefelsäure auf 200—220° (LE SUEUR, WITHERS, *Soc.* **105**, 2806, 2810; vgl. LE S., *Soc.* **79**, 1315). — Tafeln (aus Chloroform + Petroläther). F: 78,5°. Leicht löslich in Chloroform, ziemlich in Alkohol, Äther, Benzol, Essigester, unlöslich in Petroläther. — Liefert bei der Einw. von wasserfreier Blausäure und etwas Triäthylamin in Chloroform, Hydrolyse des entstandenen Produktes mit gesättigter alkoh. Salzsäure und Verseifung des erhaltenen Diäthylesters mit alkoholisch-wäßriger Kalilauge α-Oxy-α-n-octyl-sebacinsäure. — $AgC_{17}H_{31}O_3$. Weiß.

Oxim $C_{17}H_{33}O_3N = CH_3 \cdot [CH_2]_7 \cdot C(:N \cdot OH) \cdot [CH_2]_7 \cdot CO_2H$. Farbloses Öl (LE S., W., *Soc.* **105**, 2807). — Gibt beim Erwärmen mit H_2SO_4 auf dem Wasserbad ein Gemisch von Amiden, das beim Erhitzen mit konz. Salzsäure auf 180° zu n-Nonylsäure, Azelainsäure, η-Amino-caprylsäure und n-Octylamin hydrolysiert wird.

Semicarbazon $C_{19}H_{35}O_3N_3 = CH_3\cdot[CH_2]_7\cdot C(:N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2)\cdot[CH_2]_7\cdot CO_2H$. Prismen (aus Aceton). F: 111° (LE S., W., *Soc.* **105**, 2807). Schwer löslich in Alkohol, Aceton, Essigester, unlöslich in Äther und Petroläther.

Methylester $C_{18}H_{34}O_3 = CH_3\cdot[CH_2]_7\cdot CO\cdot[CH_2]_7\cdot CO_2\cdot CH_3$. Schuppen (aus Methanol). F: 45,5° (LE S., W., *Soc.* **105**, 2806).

Äthylester $C_{19}H_{36}O_3 = CH_3\cdot[CH_2]_7\cdot CO\cdot[CH_2]_7\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. Schuppen (aus verd. Alkohol). F: 38° (LE S., W., *Soc.* **105**, 2807). Leicht löslich in Alkohol, Benzol, Chloroform, Aceton.

Amid $C_{17}H_{33}O_2N = CH_3\cdot[CH_2]_7\cdot CO\cdot[CH_2]_7\cdot CO\cdot NH_2$. Nadeln (aus Chloroform + Petroläther). F: 119° (LE S., W., *Soc.* **105**, 2807). Unlöslich in Petroläther, löslich in Alkohol, Chloroform, Äther, Benzol, heißem Wasser.

14. Oxocarbonsäuren $C_{18}H_{34}O_3$.

1. ***5-Oxo-heptadecan-carbonsäure-(1), ε-Oxo-stearinsäure, ε-Keto-stearinsäure, Lactarinsäure*** $C_{18}H_{34}O_3 = CH_3\cdot[CH_2]_{11}\cdot CO\cdot[CH_2]_4\cdot CO_2H$. *V.* In einigen Lactarius-Arten in Mengen von 2—3% (BOUGAULT, CHARAUX, *C. r.* **153**, 572, 880; *C.* **1911** II, 1598; **1912** I, 732). — *Darst.* Durch Extraktion der Pilze mit siedendem 90%igem Alkohol, Behandeln des Extraktes mit Wasser und Ausziehen mit Äther (B., CH.). — Fettige Blättchen (aus Alkohol). F: 87°. Unlöslich in Wasser; 100 cm³ Äther lösen bei ca. 25° 3 g, 100 cm³ Chloroform 4 g, 100 cm³ Benzol 0,75 g. — Wird durch Natrium und Alkohol zu ε-Oxy-stearinsäure reduziert. — Die Alkalisalze sind in kaltem Wasser sehr wenig löslich, löslich in heißem Wasser. Die übrigen Metallsalze sind in Wasser unlöslich.

Oxim $C_{18}H_{35}O_3N = CH_3\cdot[CH_2]_{11}\cdot C(:N\cdot OH)\cdot[CH_2]_4\cdot CO_2H$. F: 59—61° (B., CH., *C. r.* **153**, 573). — Gibt bei der BECKMANNschen Umlagerung ein Produkt, das mit konz. Salzsäure bei 170—180° Adipinsäure, Tridecylsäure und n-Dodecylamin liefert (B., CH., *C. r.* **153**, 880).

Äthylester $C_{20}H_{38}O_3 = CH_3\cdot[CH_2]_{11}\cdot CO\cdot[CH_2]_4\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. F: 41° (B., CH., *C. r.* **153**, 573). Leicht löslich in Alkohol und Äther.

2. ***6-Oxo-heptadecan-carbonsäure-(1), ζ-Oxo-stearinsäure, ζ-Keto-stearinsäure*** $C_{18}H_{34}O_3 = CH_3\cdot[CH_2]_{10}\cdot CO\cdot[CH_2]_5\cdot CO_2H$ *(S. 724)*. Umsetzung mit unterphosphoriger Säure zu einem phosphorhaltigen Produkt: HOFFMANN-LA ROCHE & Co., D.R.P. 280411; *C.* **1915** I, 70; *Frdl.* **12**, 818. Veresterung dieses Produktes mit Methanol: H.-LA-R. & Co., D.R.P. 285991; *C.* **1915** II, 509; *Frdl.* **12**, 819.

3. ***7-Oxo-heptadecan-carbonsäure-(1), η-Oxo-stearinsäure, η-Keto-stearinsäure*** $C_{18}H_{34}O_3 = CH_3\cdot[CH_2]_9\cdot CO\cdot[CH_2]_6\cdot CO_2H$. *B.* Entsteht neben der 8-Oxo-heptadecan-carbonsäure-(1) beim Auflösen von Heptadecin-(7)-carbonsäure-(1) in konz. Schwefelsäure und Verdünnen der Lösung mit Wasser (ARNAUD, POSTERNAK, *C. r.* **150**, 1246; P., Priv.-Mitt.).

4. ***8-Oxo-heptadecan-carbonsäure-(1), ϑ-Oxo-stearinsäure, ϑ-Keto-stearinsäure*** $C_{18}H_{34}O_3 = CH_3\cdot[CH_2]_8\cdot CO\cdot[CH_2]_7\cdot CO_2H$ *(S. 724)*. *B.* Entsteht neben der 7-Oxo-heptadecan-carbonsäure-(1) beim Auflösen von Heptadecin-(7)-carbonsäure-(1) in konz. Schwefelsäure und Verdünnen der Lösung mit Wasser (ARNAUD, POSTERNAK, *C. r.* **150**, 1246; P., Priv.-Mitt.).

5. ***9-Oxo-heptadecan-carbonsäure-(1), ι-Oxo-stearinsäure, ι-Keto-stearinsäure*** $C_{18}H_{34}O_3 = CH_3\cdot[CH_2]_7\cdot CO\cdot[CH_2]_8\cdot CO_2H$ *(S. 725)*. Ein Gemisch mit κ-Oxo-stearinsäure entsteht vermutlich beim Auflösen von Heptadecin-(9)-carbonsäure-(1) in konz. Schwefelsäure und Verdünnen der Lösung mit Wasser (ARNAUD, POSTERNAK, *C. r.* **150**, 1247; P., Priv.-Mitt.). — Darstellung phosphorhaltiger Produkte aus ι-Oxo-stearinsäure bezw. ihrem Methyl- und Äthylester durch Umsetzung mit unterphosphoriger Säure, phosphoriger Säure oder PCl_3: HOFFMANN-LA ROCHE & Co., D.R.P. 280411, 281801, 284736, 285991, 286515; *C.* **1915** I, 70, 407; II, 251, 509, 678; *Frdl.* **12**, 818—822.

6. ***10-Oxo-heptadecan-carbonsäure-(1), κ-Oxo-stearinsäure, κ-Keto-stearinsäure*** $C_{18}H_{34}O_3 = CH_3\cdot[CH_2]_6\cdot CO\cdot[CH_2]_9\cdot CO_2H$ *(S. 725)*. *B.* Ein Gemisch mit ι-Oxo-stearinsäure entsteht vermutlich beim Auflösen von Heptadecin-(9)-carbonsäure-(1) in konz. Schwefelsäure und Verdünnen der Lösung mit Wasser (ARNAUD, POSTERNAK, *C. r.* **150**, 1247; P., Priv.-Mitt.).

15. 5-Oxo-2.8-dimethyl-4.6-diisobutyl-nonan-carbonsäure-(4), α.α.γ.γ-Tetraisobutyl-acetessigsäure $C_{20}H_{38}O_3 = [(CH_3)_2CH\cdot CH_2]_2CH\cdot CO\cdot C[CH_2\cdot CH(CH_3)_2]_2\cdot CO_2H$.

Äthylester $C_{22}H_{42}O_3 = [(CH_3)_2CH\cdot CH_2]_2CH\cdot CO\cdot C[CH_2\cdot CH(CH_3)_2]_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Entsteht in geringer Menge bei der Einw. von Polyoxymethylen auf Diisobutyl-bromessigsäureäthylester in Gegenwart von Magnesiumamalgam in Äther (FREYLON, *A. ch.* [8] **20**, 83). — Krystalle (aus Petroläther). F: 59—60°. Kp_{15}: 193—194°. — Läßt sich weder durch wäßrige oder alkoholische Kalilauge, noch durch konz. Schwefelsäure verseifen.

16. 12-Oxo-eikosan-carbonsäure-(1), μ-Keto-heneikosylsäure $C_{21}H_{40}O_3 = CH_3\cdot[CH_2]_7\cdot CO\cdot[CH_2]_{11}\cdot CO_2H$. *B.* Aus 12-Oxy-eikosan-dicarbonsäure-(1.12) und $KMnO_4$ in wäßr. Aceton beim Erwärmen (LE SUEUR, WITHERS, *Soc.* **105**, 2815). — Tafeln (aus Aceton). F: 89—90°. Leicht löslich in Chloroform, schwer in Alkohol, Benzol, Äther, unlöslich in Petroläther. — Wird durch amalgamiertes Zink und konz. Salzsäure zu Eikosancarbonsäure-(1) reduziert (LE S., W., *Soc.* **107**, 737). — $AgC_{21}H_{39}O_3$. Weiß.

Oxim $C_{21}H_{41}O_3N = CH_3\cdot[CH_2]_7\cdot C(:N\cdot OH)\cdot[CH_2]_{11}\cdot CO_2H$. Liefert beim Erhitzen mit konz. Schwefelsäure auf dem Wasserbad ein Gemisch von Amiden, das beim Erhitzen mit konz. Salzsäure auf 180° Pelargonsäure, Brassylsäure, λ-Amino-laurinsäure und n-Octylamin gibt (LE S., W., *Soc.* **105**, 2817).

Semicarbazon $C_{22}H_{43}O_3N_3 = CH_3\cdot[CH_2]_7\cdot C(:N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2)\cdot[CH_2]_{11}\cdot CO_2H$. Nadeln (aus Aceton). F: 104—105°. Schwer löslich in siedendem Aceton und Essigester, unlöslich in Petroläther und Äther (LE S., W., *Soc.* **105**, 2816).

Methylester $C_{22}H_{42}O_3 = CH_3\cdot[CH_2]_7\cdot CO\cdot[CH_2]_{11}\cdot CO_2\cdot CH_3$. Tafeln (aus Methanol). F: 59—60°. Leicht löslich in Äther, Chloroform, Benzol, schwer in Alkohol und Aceton (LE S., W., *Soc.* **105**, 2816).

Äthylester $C_{23}H_{44}O_3 = CH_3\cdot[CH_2]_7\cdot CO\cdot[CH_2]_{11}\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. Blättchen (aus verd. Alkohol). F: 56°. Schwer löslich in kaltem Alkohol, leicht in anderen organischen Flüssigkeiten (LE S., W., *Soc.* **105**, 2816).

17. 13-Oxo-heneikosan-carbonsäure-(1), ν-Oxo-behensäure, ν-Keto-behensäure $C_{22}H_{42}O_3 = CH_3\cdot[CH_2]_7\cdot CO\cdot[CH_2]_{12}\cdot CO_2H$ *(S. 726)*. Umsetzung mit unterphosphoriger Säure zu einem phosphorhaltigen Produkt (krystallinisches Pulver aus Essigsäure; F: etwa 130°): HOFFMANN-LA ROCHE & Co., D.R.P. 280411; *C.* **1915** I, 70; *Frdl.* **12**, 818.

b) Oxo-carbonsäuren $C_nH_{2n-4}O_3$.

1. Oxocarbonsäuren $C_4H_4O_3$.

1. ***3-Oxo-propen-(1)-carbonsäure-(1), Maleinaldehydsäure*** $C_4H_4O_3 = OHC\cdot CH:CH\cdot CO_2H$ bezw. $\begin{matrix}HC\text{———}CO \\ \ddot{} \\ HC\text{—}CH(OH)\end{matrix}\!\!>O$ *(S. 727)*. *B.* Bei längerer Einw. von Sonnenlicht auf eine wäßr. Lösung von Brenzschleimsäure in Sauerstoffatmosphäre (CIAMICIAN, SILBER, *B.* **46**, 1563; *R. A. L.* [5] **22** I, 545).

Oxim $C_4H_5O_3N = HO\cdot N:CH\cdot CH:CH\cdot CO_2H$ *(S. 727)*. Verpufft bei 130°; unlöslich in Benzol (CIAMICIAN, SILBER, *B.* **46**, 1564; *R. A. L.* [5] **22** I, 545).

Dibrommaleinaldehydsäure, Mucobromsäure $C_4H_2O_3Br_2 = OHC\cdot CBr:CBr\cdot CO_2H$ *(S. 728)*. *B.* Aus 2.3-Dibrom-buten-(2)-dial-(1.4) durch Einw. von Bromwasser (CHAVANNE, *A. ch.* [8] **3**, 559; *C. r.* **153**, 187; *Bl. Soc. chim. Belg.* **25**, 272).

2. ***1-Oxo-propen-(1)-carbonsäure-(2), Methylketencarbonsäure*** $C_4H_4O_3 = CH_3\cdot C(:CO)\cdot CO_2H$.

Dimere Methylketencarbonsäuremethylester und -äthylester $C_{10}H_{12}O_6 = [CH_3\cdot C(CO_2\cdot CH_3):CO]_2$ und $C_{12}H_{16}O_6 = [CH_3\cdot C(CO_2\cdot C_2H_5):CO]_2$ sind als 1.3-Dimethyl-cyclobutandion-(2.4)-dicarbonsäure-(1.3)-ester (Syst. No. 1353a) eingeordnet. Die Diskussion über die Konstitution ist auch nach dem Literatur-Schlußtermin des Ergänzungswerkes [1. I. 1920] nicht zum Abschluß gelangt; vgl. darüber SCHROETER, *B.* **49**, 2697; **53**, 1917; **59**, 977; STAUDINGER, SCHOTZ, *B.* **53**, 1105; DIECKMANN, WITTMANN, *B.* **55**, 3331.

2. Oxocarbonsäuren $C_5H_6O_3$.

1. ***3-Oxo-buten-(1)-carbonsäure-(1), β-Acetyl-acrylsäure*** $C_5H_6O_3 = CH_3\cdot CO\cdot CH:CH\cdot CO_2H$ *(S. 731)*. Die von SCHULTZ, LOEW (*B.* **42**, 577) bei der Einw. von rauchender

Schwefelsäure auf 3-Nitro-4-oxy-toluol erhaltene, als β-Acetyl-acrylsäure aufgefaßte Verbindung ist als 5-Oxo-3-methyl-2.5-dihydro-furan-essigsäure-(2) (Syst. No. 2619) erkannt worden (PAULY, GILMOUR, WILL, *A.* **403**, 120, 129). — Beim Erhitzen von β-Acetyl-acrylsäure zum Sieden entsteht Methylenaceton (BAYER & Co., D. R. P. 242612; *C.* **1912** I, 385; *Frdl.* **10**, 1008).

Phenylhydrazon $C_{11}H_{12}O_2N_2$. F: 158° (RINKES, VAN HASSELT, *C.* **1917** I, 208).

Methylester $C_6H_8O_3 = CH_3 \cdot CO \cdot CH:CH \cdot CO_2 \cdot CH_3$. *B.* Durch Zersetzen der Ozonide von Bixin oder Methylbixin (Syst. No. 4865) durch Wasser (RINKES, VAN HASSELT, *C.* **1916** II, 390; **1917** I, 208; II, 680). Aus β-Brom-lävulinsäuremethylester und Natriumacetat in Eisessig auf dem Wasserbad (PAULY, GILMOUR, WILL, *A.* **403**, 150). — Tafeln. F: 60,5° (R., v. H.), 60° (P., G., W.). Kp_{14}: 85,2°; Kp_{758}: 196,8—197,3° (korr.); D_4^{73}: 1,046; n_D^{73}: 1,43392 (P., G., W.).

Phenylhydrazon $C_{12}H_{14}O_2N_2$. F: 156° (P., G., W., *A.* **403**, 151; R., v. H., *C.* **1917** I, 208).

p-Nitro-phenylhydrazon $C_{12}H_{13}O_4N_3$. F: 227—228° (R., v. H., *C.* **1916** II, 390; vgl. R., v. H., *C.* **1917** I, 208).

Oxim des Methylesters $C_6H_9O_3N = CH_3 \cdot C(:N \cdot OH) \cdot CH:CH \cdot CO_2 \cdot CH_3$. Nadeln (aus Petroläther). F: 100° (RINKES, VAN HASSELT, *C.* **1916** II, 390; vgl. R., v. H., *C.* **1917** I, 208).

Semicarbazon des Methylesters $C_7H_{11}O_3N_3 = CH_3 \cdot C(:N \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2) \cdot CH:CH \cdot CO_2 \cdot CH_3$. F: 196° (RINKES, VAN HASSELT, *C.* **1916** II, 390; vgl. R., v. H., *C.* **1917** I, 208).

Oxim des β-Acetyl-acrylsäureamids $C_5H_8O_2N_2 = CH_3 \cdot C(:N \cdot OH) \cdot CH:CH \cdot CO \cdot NH_2$. *B.* Aus dem Oxim des β-Acetyl-acrylsäuremethylesters und Ammoniak (RINKES, VAN HASSELT, *C.* **1917** I, 208). — Krystalle (aus Alkohol). F: 233° (Zers.).

2. ***1-Oxo-buten-(1)-carbonsäure-(2), Äthylketencarbonsäure*** $C_5H_6O_3 = CH_3 \cdot CH_2 \cdot C(:CO) \cdot CO_2H$.

Äthylester $C_7H_{10}O_3 = CH_3 \cdot CH_2 \cdot C(:CO) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ *(S. 734)*. Polymerisiert sich sehr schnell (STAUDINGER, HIRZEL, *B.* **50**, 1030). Zerfällt bei 4-stdg. Erhitzen auf 200° unter Bildung von Äthylmalonsäurediäthylester und harzigen Produkten (ST., H.). Gibt in Petroläther mit einer Lösung von Benzalanilin in absol. Äther bei —20° die Verbindung

$C_2H_5 \cdot C(CO_2 \cdot C_2H_5)$—CO
$C_6H_5 \cdot N$————$CH \cdot C_6H_5$ (Syst. No. 3366) (ST., *B.* **50**, 1038).

Dimerer Äthylketencarbonsäureäthylester $C_{14}H_{20}O_6 = [C_2H_5 \cdot C(CO_2 \cdot C_2H_5):CO]_2$. Ist als 1.3-Diäthyl-cyclobutandion-(2.4)-dicarbonsäure-(1.3)-diäthylester (Syst. No. 1353a) eingeordnet. Die Diskussion über die Konstitution ist auch nach dem Literatur-Schlußtermin des Ergänzungswerkes [1. I. 1920] nicht zum Abschluß gelangt; vgl. darüber SCHROETER, *B.* **49**, 2697; **53**, 1917; **59**, 977; STAUDINGER, SCHOTZ, *B.* **53**, 1105; DIECKMANN, WITTMANN, *B.* **55**, 3331.

3. Oxocarbonsäuren $C_6H_8O_3$.

1. ***4-Oxo-penten-(2)-carbonsäure-(1), Hexen-(3)-on-(5)-säure-(1)*** $C_6H_8O_3 = CH_3 \cdot CO \cdot CH:CH \cdot CH_2 \cdot CO_2H$.

2.2.3.4.6.6.6-Heptachlor-hexen-(3)-on-(5)-säure-(1) $C_6HO_3Cl_7 = CCl_3 \cdot CO \cdot CCl:CCl \cdot CCl_2 \cdot CO_2H$ *(S. 735)*.

S. 735, Z. 6 v. u. statt „das hochschmelzende" lies „zunächst das niedrigschmelzende".

2. ***3-Oxo-2-methyl-buten-(1)-carbonsäure-(1), β-Methyl-β-acetyl-acrylsäure*** $C_6H_8O_3 = CH_3 \cdot CO \cdot C(CH_3):CH \cdot CO_2H$. *B.* Man bromiert β-Methyl-lävulinsäure und spaltet aus dem Reaktionsprodukt HBr ab (BAYER & Co., D. R. P. 242612; *C.* **1912** I, 385; *Frdl.* **10**, 1008). — Gibt bei der langsamen Destillation unter gewöhnlichem Druck oder beim Erhitzen mit Wasser im Autoklaven auf 200° 2-Methyl-buten-(1)-on-(3).

3. ***4-Oxo-penten-(2)-carbonsäure-(3), α-Acetyl-crotonsäure, α-Äthyliden-acetessigsäure*** $C_6H_8O_3 = CH_3 \cdot CO \cdot C(:CH \cdot CH_3) \cdot CO_2H$.

Äthylester $C_8H_{12}O_3 = CH_3 \cdot CO \cdot C(:CH \cdot CH_3) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ *(S. 736)*. $Kp_{12,5}$: 98—100°; D_4^{18}: 1,0231; n_α^{18}: 1,44945; n_D^{18}: 1,45283; n_β^{18}: 1,46109; n_γ^{18}: 1,46882 (AUWERS, EISENLOHR, *J. pr.* [2] **84**, 100).

4. Oxocarbonsäuren $C_7H_{10}O_3$.

1. ***4-Oxo-2-methyl-penten-(2)-carbonsäure-(1), 3-Methyl-hexen-(3)-on-(5)-säure-(1)*** $C_7H_{10}O_3 = CH_3 \cdot CO \cdot CH:C(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CO_2H$.

2.2.4.6.6-Pentachlor-3-methyl-hexen-(3)-on-(5)-säure-(1)-amid $C_7H_6O_2NCl_5$ = $CHCl_2 \cdot CO \cdot CCl:C(CH_3) \cdot CCl_2 \cdot CO \cdot NH_2$ *(S. 737).*

S. 738, Z. 1 v. o. nach „Nadeln (aus 50⁰/₀iger Essigsäure)" schalte ein „F: 175⁰".

2. ***2-Oxo-hexen-(5)-carbonsäure-(3), α-Allyl-acetessigsäure*** $C_7H_{10}O_3$ = $CH_2:CH \cdot CH_2 \cdot CH(CO \cdot CH_3) \cdot CO_2H$.

Äthylester $C_9H_{14}O_3 = CH_2:CH \cdot CH_2 \cdot CH(CO \cdot CH_3) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ *(S. 738). B.* Beim Erhitzen von O-Methyl-acetessigsäureäthylester (S. 135) mit Allylalkohol und NH_4Cl und nachfolgenden Destillieren (CLAISEN, Priv.-Mitt.). — Kp_{70}: 134—136⁰ (SCHMIDT, HAID, *A.* **377**, 27). D^{15}_{15}: 0,998 (C.). — Färbt sich bei der Einw. von Stickoxyden erst blau und dann unter heftiger Reaktion braun (SCH., H.).

Semicarbazon des Äthylesters $C_{10}H_{17}O_3N_3 = CH_2:CH \cdot CH_2 \cdot CH(CO_2 \cdot C_2H_5) \cdot C(CH_3):N \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2$. Krystalle (aus Wasser). F: 125⁰ (MICHAEL, *Am. Soc.* **41**, 423).

Nitril $C_7H_9ON = CH_2:CH \cdot CH_2 \cdot CH(CO \cdot CH_3) \cdot CN$. *B.* Man setzt das Natriumderivat von Diacetonitril mit Allyljodid in Benzol um und schüttelt das Reaktionsprodukt mit Schwefelsäure (MOHR, *J. pr.* [2] **90**, 211). — Gelbliches Öl. Kp_{11}: 91—93⁰. n^{18}_{D}: 1,4545.

Semicarbazon des Nitrils $C_8H_{12}ON_4 = CH_2:CH \cdot CH_2 \cdot CH(CN) \cdot C(CH_3):N \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2$. Blättchen. F: 159⁰ (MOHR, *J. pr.* [2] **90**, 212).

3. ***4-Oxo-2-methyl-penten-(2)-carbonsäure-(3), α-Isopropyliden-acetessigsäure*** $C_7H_{10}O_3 = (CH_3)_2C:C(CO \cdot CH_3) \cdot CO_2H$.

Äthylester $C_9H_{14}O_3 = (CH_3)_2C:C(CO \cdot CH_3) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ *(S. 738).* Bei der Darstellung nach PAULY (*B.* **30**, 483) kann Chinolin durch Diäthylanilin ersetzt werden (SCHEIBER, MEISEL, *B.* **48**, 253). — Kp_8: 89—91⁰ (SKITA, RITTER, *B.* **43**, 3396); Kp_{15}: 104—105⁰; $D^{17,6}_4$: 0,9959; $n^{19,9}_{\alpha}$: 1,44915; $n^{19,9}_{D}$: 1,45233; $n^{19,9}_{\beta}$: 1,46024; $n^{19,9}_{\gamma}$: 1,46729 (AUWERS, EISENLOHR, *J. pr.* [2] **84**, 101). — Gibt bei der Ozonspaltung Aceton und α.β-Dioxo-buttersäureäthylester (SCH., M.). Gibt bei der Einw. von Wasserstoff unter 1 Atmosphäre Überdruck in Gegenwart von kolloidalem Palladium Isopropylacetessigester (SK., R.). Verbindet sich mit Natriummalonester zu einem Öl, das bei der Destillation unter vermindertem Druck 1.1-Dimethyl-cyclohexandion-(3.5)-dicarbonsäure-(2.6)-diäthylester ergibt (SCH., M.). Mit Cyanessigsäuremethyl- bezw. -äthylester in Gegenwart von Natriumäthylat entstehen die Verbindungen $C_{12}H_{12}O_3N_2$ bezw. $C_{13}H_{14}O_3N_2$ (s. u.) (SCH., M.). Gibt mit $FeCl_3$ eine schwache Rotfärbung (SCH., M.).

Verbindung $C_{12}H_{12}O_3N_2$ = $CH_3 \cdot HC \begin{matrix} \diagup CH(CN) \cdot CO \diagdown \\ \diagdown CH = C \diagup \end{matrix} CH_2 \quad CH(CN) \cdot CO_2 \cdot CH_3$ (?). *B.* Aus Isopropylidencyanessigsäuremethylester in Gegenwart von Alkaliäthylat oder Natriumacetessigester (SCHEIBER, MEISEL, *B.* **48**, 258). Aus Isopropylidenacetessigester und Cyanessigsäuremethylester in Gegenwart von Natriumäthylat (SCH., M., *B.* **48**, 254). — Blättchen (aus Alkohol + Wasser). F: 178⁰. Gleicht in seinen Eigenschaften dem Äthylester $C_{13}H_{14}O_3N_2$ (s. u.). Reaktion mit Semicarbazid: SCH., M.

Verbindung $C_{13}H_{14}O_3N_2$ = $CH_3 \cdot HC \begin{matrix} \diagup CH(CN) \cdot CO \diagdown \\ \diagdown CH = C \diagup \end{matrix} CH_2 \quad \cdot CH(CN) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ (?). *B.* Aus Isopropylidenmalonsäurediäthylester und Natriumcyanessigsäureäthylester (SCHEIBER, MEISEL, *B.* **48**, 252). Aus Isopropylidencyanessigsäureäthylester in Alkohol in Gegenwart von Alkaliäthylat oder der Natriumverbindungen des Malonesters, Cyanessigesters und Acetessigesters (SCH., M.). Aus Isopropylidenacetessigester und Cyanessigsäureäthylester in Gegenwart von Natriumäthylat (SCH., M.). — Blättchen (aus verd. Alkohol). F: 135⁰ (Zers.). Sehr leicht löslich in Alkohol, schwer in Äther und Chloroform. Löslich in Alkalicarbonat-Lösungen mit gelber Farbe. — Spaltet beim Aufbewahren unter Gelbfärbung Blausäure ab. Bei der Oxydation mit $KMnO_4$ wird Blausäure abgespalten. Beim Kochen mit Baryt wird NH_3 entwickelt. Reaktion mit Semicarbazid in wäßrig-alkoholischer Lösung: SCH., M. $FeCl_3$ gibt in alkoh. Lösung erst Grün-, dann Rotfärbung.

5. 5-Oxo-2-isopropyl-hexen-(1)-carbonsäure-(1), β-Thujaketonsäure $C_{10}H_{16}O_3 = CH_3 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C[CH(CH_3)_2]:CH \cdot CO_2H$ *(S. 740).* **Bei der Reduktion des Natriumsalzes in wäßr. Lösung mit Wasserstoff in Gegenwart von kolloidalem Palladium entsteht Dihydrothujaketonsäure (WALLACH, CHALLENGER, *A.* 381, 83).**

Methylester $C_{11}H_{18}O_3 = CH_3 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C[CH(CH_3)_2]:CH \cdot CO_2 \cdot CH_3$(?). *B.* Aus dem Methylester der α-Thujaketonsäure (Syst. No. 1284) bei der Destillation im Vakuum (ÖSTLING, *Soc.* 101, 470). — $D^{17,7}_4$: 0,9940. $n^{16,95}_{\alpha}$: 1,46422; $n^{16,95}_{D}$: 1,46758; $n^{16,95}_{\beta}$: 1,47571; $n^{16,95}_{\gamma}$: 1,48292.

c) Oxo-carbonsäure $C_nH_{2n-6}O_3$.

2-Oxo-6.10-dimethyl-undecadien-(5.9 oder 5.10)-carbonsäure-(3), α-Geranyl-acetessigsäure $C_{14}H_{22}O_3 = (CH_3)_2C:CH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot C(CH_3):CH\cdot CH_2\cdot CH(CO\cdot CH_3)\cdot CO_2H$ oder $CH_2:C(CH_3)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot C(CH_3):CH\cdot CH_2\cdot CH(CO\cdot CH_3)\cdot CO_2H$ oder Gemisch beider.

Äthylester $C_{16}H_{26}O_3$. *B.* Aus Acetessigester und Geranylbromid in Alkohol in Gegenwart von Natriumäthylat bei 0—10° (DUPONT, LABAUNE, *C.* **1911** II, 138). Bei 5-stdg. Erhitzen von Geranylchlorid mit Natriumacetessigester in Alkohol auf dem Wasserbad (FORSTER, CARDWELL, *Soc.* **103**, 1345; vgl. a. KERSCHBAUM, *B.* **46**, 1735). — Angenehm riechende Flüssigkeit. Kp_{16}: 180° (F., C.); Kp_8: 145° (D., L.). D^{21}: 0,962; n_D: 1,469 (F., C.). — Gibt mit $FeCl_3$ in alkoh. Lösung Purpurfärbung (F., C.). Liefert bei der Verseifung mit alkoh. Kalilauge (D., L.) oder Barytwasser (F., C.) Geranylaceton.

d) Oxo-carbonsäure $C_nH_{2n-8}O_3$.

2-Oxo-6.10-dimethyl-undecatrien-(3.5.9 oder 3.5.10)-carbonsäure-(3), α-Citrylidenacetessigsäure $C_{14}H_{20}O_3 = (CH_3)_2C:CH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot C(CH_3):CH\cdot CH:C(CO\cdot CH_3)\cdot CO_2H$ oder $CH_2:C(CH_3)\cdot [CH_2]_3\cdot C(CH_3):CH\cdot CH:C(CO\cdot CH_3)\cdot CO_2H$ oder Gemisch beider.

Äthylester $C_{16}H_{24}O_3$ *(S. 742)*. *B.* Aus Citral und Acetessigester in Gegenwart von Piperidin bei —15° bis —5° (KNOEVENAGEL, *J. pr.* [2] **97**, 301). — Kp_{12}: 186°. D_4^{19}: 1,0202; D_4^{20}: 0,9835. n_D^{19}: 1,5064. Leicht löslich in siedender wäßr. Bisulfitlösung. — Lagert sich bei längerem Aufbewahren oder bei der Destillation in β-Citrylidenacetessigester um (S. 258). Ist schwer verseifbar; liefert mit konz. Alkalien ölige Säuren. Gibt mit Bromwasserstoff in Eisessig bei +5° ein öliges Hydrobromid, das beim Kochen mit Sodalösung oder bei der Einw. von Anilin α-Isocitrylidenacetessigester (S. 258) liefert; dieselbe Verbindung entsteht auch aus α-Citrylidenacetessigester beim Erwärmen mit 30%iger Schwefelsäure auf dem Wasserbad.

α-Isocitrylidenacetessigsäure $C_{14}H_{20}O_3$. *B.* Aus α-Isocitrylidenacetessigester beim Kochen mit starker wäßr. Kalilauge (KNOEVENAGEL, *J. pr.* [2] **97**, 306). — Krystalle (aus Alkohol). F: 175° (Zers.). Leicht löslich in Alkohol, Äther, Chloroform, Eisessig und Ligroin, unlöslich in Wasser. — Gibt beim Erhitzen auf 180° α-Isojonon (s. u.). Liefert bei der Oxydation mit Permanganat in sodaalkalischer Lösung bei höchstens +3° die Säure $C_{14}H_{24}O_5$ (oder $C_{14}H_{22}O_5$?) und die Säure $C_{12}H_{22}O_4$ (oder $C_{12}H_{20}O_4$?). Bei der Umsetzung des Silbersalzes mit Äthyljodid bildet sich α-Isocitrylidenacetessigester zurück.

α-Isojonon $C_{13}H_{20}O$. *B.* Aus α-Isocitrylidenacetessigsäure bei 180° (KNOEVENAGEL, *J. pr.* [2] **97**, 308). — Kp_{12}: 122°. D_4^{22}: 0,9500. n_D^{22}: 1,5021. — Liefert bei der Oxydation mit CrO_3 in Eisessig in sehr geringer Menge eine Verbindung $C_{12}H_{18}O_3$ (F: 58°; $Kp_{22,5}$: 168° bis 171°; schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol, Äther, Eisessig) (K., *J. pr.* [2] **97**, 314).

Semicarbazon des α-Isojonons $C_{14}H_{23}ON_3$. Krystalle (aus siedendem Alkohol). F: 205° (Zers.); löslich in Alkohol, schwer löslich in Benzol, unlöslich in Wasser und Äther (KNOEVENAGEL, *J. pr.* [2] **97**, 308).

Säure $C_{12}H_{22}O_4$ (oder $C_{12}H_{20}O_4$?). *B.* Aus α-Isocitrylidenacetessigsäure bei der Oxydation mit 1,34 Tln. $KMnO_4$ in sodaalkalischer Lösung bei höchstens + 3° (KNOEVENAGEL, *J. pr.* [2] **97**, 296, 310). — Schwach braunstichige Nadeln (aus 80%igem Alkohol). F: 183,5°. Leicht löslich in Alkohol, Chloroform, Eisessig, sehr wenig in kaltem Wasser, unlöslich in Äther, Benzol, Ligroin. Ist einbasisch. — Bei der Destillation im Vakuum entsteht eine Verbindung $C_{12}H_{20}O_3$ (oder $C_{12}H_{18}O_3$) vom Schmelzpunkt 94°, beim Kochen mit Wasser eine Verbindung $C_{12}H_{20}O_3$ (oder $C_{12}H_{18}O_3$) vom Schmelzpunkt 111°.

Verbindung $C_{12}H_{20}O_3$ (oder $C_{12}H_{18}O_3$?). *B.* Aus der Säure $C_{12}H_{22}O_4$ (oder $C_{12}H_{20}O_4$?) bei der Destillation im Vakuum (KNOEVENAGEL, *J. pr.* [2] **97**, 311). — Krystalle. F: 94°. — Geht bei längerem Aufbewahren oder beim Erhitzen mit Alkali in die isomere Verbindung vom Schmelzpunkt 111° über.

Verbindung $C_{12}H_{20}O_3$ (oder $C_{12}H_{18}O_3$?). *B.* Aus der rohen Säure $C_{12}H_{22}O_4$ (oder $C_{12}H_{20}O_4$?) beim Kochen mit Wasser (KNOEVENAGEL, *J. pr.* [2] **97**, 311). Aus der isomeren Verbindung $C_{12}H_{20}O_3$ (oder $C_{12}H_{18}O_3$?) bei längerem Aufbewahren oder beim Erhitzen mit Alkali (K.). — Nadeln (aus Ligroin). F: 111°. Leicht löslich in Wasser, Alkohol, Chloroform, Eisessig und Äther, schwer in kaltem Benzol. Hat keine Säure-Eigenschaften.

Verbindung $C_{18}H_{25}O_2N_2Br$ (oder $C_{18}H_{23}O_2N_2Br$?). *B.* Aus der Verbindung $C_{12}H_{20}O_3$ (oder $C_{12}H_{18}O_3$?) vom Schmelzpunkt 111° und p-Brom-phenylhydrazin (KNOEVENAGEL, *J. pr.* [2] **97**, 312). — Krystalle (aus 80%igem Alkohol). F: 174°.

Säure $C_{14}H_{24}O_5$ (oder $C_{14}H_{22}O_5$?). *B.* Aus α-Isocitrylidenacetessigsäure bei der Oxydation mit 1,2 Tln. $KMnO_4$ in sodaalkal. Lösung bei höchstens +3° (KNOEVENAGEL, *J. pr.* [2] **97**, 295, 309). — Krystalle (aus 40%igem Alkohol). F: 192°. Leicht löslich in Alkohol, Chloroform, Eisessig, schwer in kaltem Wasser, unlöslich in Äther und Benzol.

α-Isocitrylidenacetessigester $C_{16}H_{24}O_3$. *B.* Aus dem aus α-Citrylidenacetessigester und Bromwasserstoff in Eisessig entstehenden öligen Hydrobromid beim Kochen mit Sodalösung (KNOEVENAGEL, *J. pr.* [2] **97**, 304). Aus α-Citrylidenacetessigester und wenig 30%iger Schwefelsäure auf dem Wasserbad (K.). — Tafeln (aus 80%igem Alkohol). F: 69°. Kp_{12}: 164°. D_4^{20}: 1,0056. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, Äther, Benzol und Ligroin. — Liefert bei der Oxydation mit CrO_3 eine Verbindung $C_{13}H_{18}O_4$ (oder $C_{13}H_{16}O_4$?).

Verbindung $C_{13}H_{18}O_4$ (oder $C_{13}H_{16}O_4$?). *B.* Aus α-Isocitrylidenacetessigester in Eisessig bei der Oxydation mit CrO_3 (KNOEVENAGEL, *J. pr.* [2] **97**, 297, 312). — Tafeln (aus Alkohol). F: 42°. Unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol, Äther, Chloroform, Eisessig, leicht löslich in heißem Benzol und Ligroin. — Gibt ein Semicarbazon $C_{14}H_{21}O_4N_3$ (oder $C_{14}H_{19}O_4N_3$?) vom Schmelzpunkt 193°.

Äthylester $C_{16}H_{24}O_3$ aus α-Citrylidenacetessigester, β-Citrylidenacetessigester *(S. 742)*. *B.* Gehört entgegen HAARMANN, REIMER (D. R. P. 124227; *C.* **1901 II**, 902) nicht zu der Säure $C_{14}H_{20}O_3$ *(S. 742)*. — *B.* Bei längerem Aufbewahren oder bei mehrfacher Destillation von α-Citrylidenacetessigester unter Ausschluß von Feuchtigkeit (KNOEVENAGEL, *J. pr.* [2] **97**, 302, 314). — Kp_{12}: 168°. D_4^{20}: 1,0329. n_D^{20}: 1,5072. Unlöslich in Bisulfitlösung. — Wird durch siedende konz. Kalilauge unter gleichzeitiger Umlagerung zu β-Pseudocitrylidenacetessigsäure (s. u.) verseift. Gibt mit HBr in Eisessig das Hydrobromid des β-Isocitrylidenacetessigesters (S. 259).

Kohlenwasserstoff $C_{13}H_{18}$. *B.* Aus β-Citrylidenacetessigester und $ZnCl_2$ bei 180° (KNOEVENAGEL, *J. pr.* [2] **97**, 322). — Charakteristisch riechendes Öl. Kp_{12}: 63°. D_4^{20}: 0,8619. n_D^{20}: 1,4904. — Entfärbt sodaalkalische $KMnO_4$-Lösung langsam.

β-Pseudocitrylidenacetessigsäure $C_{14}H_{20}O_3$ *(S. 742)*. *B.* Entsteht unter Umlagerung beim Kochen von β-Citrylidenacetessigester (s. o.) mit konz. Kalilauge (KNOEVENAGEL, *J. pr.* [2] **97**, 316). — F: 138° (Zers.). Unlöslich in Wasser, sehr leicht löslich in Alkohol, Äther, Benzol, Ligroin, Eisessig. — Gibt beim Erhitzen über den Schmelzpunkt β-Pseudojonon (s. u.). Liefert bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat in sodaalkalischer Lösung bei höchstens +5° die Säure $C_8H_{12}O_3$ (s. u.).

β-Pseudojonon $C_{13}H_{20}O$. *B.* Aus β-Pseudocitrylidenacetessigsäure beim Erhitzen über den Schmelzpunkt (KNOEVENAGEL, *J. pr.* [2] **97**, 320). — Schwach riechendes Öl. Kp_{19}: 125°; Kp_{23}: 130°. D_4^{22}: 0,9547. n_D^{22}: 1,49785. Unlöslich in siedender $KHSO_3$-Lösung. — Gibt ein bei 152° schmelzendes Semicarbazon, das in Alkohol, Äther und Benzol leicht löslich, in Wasser unlöslich ist.

Säure $C_8H_{12}O_3$, vielleicht 1-Oxo-5-methyl-hexen-(4)-carbonsäure-(1) $(CH_3)_2C:CH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO\cdot CO_2H$. *B.* Aus β-Pseudocitrylidenacetessigsäure bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat in sodaalkalischer Lösung bei höchstens +5° (KNOEVENAGEL, *J. pr.* [2] **97**, 318). — Nadeln (aus 20%igem Alkohol). F: 192° (Zers.). Schwer löslich in Wasser und Äther, leicht in Alkohol. — Entfärbt sodaalkalische Permanganatlösung, reduziert ammoniakalische Silberlösung in der Wärme.

β-Pseudocitrylidenacetessigester $C_{16}H_{24}O_3$. *B.* Aus β-Pseudocitrylidenacetessigsäure (s. o.) und Alkohol bei Gegenwart von H_2SO_4 (KNOEVENAGEL, *J. pr.* [2] **97**, 317). — Krystalle (aus Ligroin). F: 99—100°. Leicht löslich in Alkohol, Äther, Chloroform, ziemlich in Benzol und Ligroin.

β-Isocitrylidenacetessigsäure $C_{14}H_{20}O_3$. *B.* Aus β-Isocitrylidenacetessigester beim Kochen mit starker Kalilauge (KNOEVENAGEL, *J. pr.* [2] **97**, 325). — Krystalle (aus 80%igem Alkohol). F: 153°. Unlöslich in Wasser, sehr leicht löslich in Alkohol, Äther, Benzol. — Liefert beim Erhitzen auf 160° β-Isojonon (s. unten).

β-Isojonon $C_{13}H_{20}O$. *B.* Aus β-Isocitrylidenacetessigsäure beim Erhitzen auf 160° (KNOEVENAGEL, *J. pr.* [2] **97**, 328). — Öl. Kp_{15}: 113°. D_4^{20}: 0,9481. n_D^{20}: 1,4929. — Gibt mit p-Brom-phenylhydrazin braune Krystalle vom Schmelzpunkt 150—152°, die in Ligroin unlöslich, in Äther schwer löslich und in Alkohol leicht löslich sind.

Semicarbazon des β-Isojonons $C_{14}H_{23}ON_3$. Krystalle (aus 45%igem Alkohol). F: 108°; unlöslich in Wasser, sehr leicht löslich in Alkohol und Äther (KNOEVENAGEL, *J. pr.* [2] **97**, 328).

β-Isocitrylidenacetessigester $C_{16}H_{24}O_3$. *B.* Aus dem Hydrobromid (S. 259) durch Kochen mit Sodalösung (KNOEVENAGEL, *J. pr.* [2] **97**, 324). — Hellgelbes, angenehm

riechendes Öl. Kp_{13}: 160—161°; Kp_{16}: 166—168°. D_4^{20}: 1,0397. n_D^{20}: 1,5082. Unlöslich in siedender $NaHSO_3$-Lösung.

Verbindung $C_{16}H_{25}O_8Br$, Hydrobromid des β-Isocitrylidenacetessigesters. *B.* Aus β-Citrylidenacetessigester oder β-Isocitrylidenacetessigester und Bromwasserstoff in Eisessig bei + 3° (KNOEVENAGEL, *J. pr.* [2] **97**, 321, 325). — Krystalle (aus Ligroin). F: 96°. Sehr leicht löslich in Alkohol, Äther, Chloroform, CS_2, Eisessig und Benzol.

2. Oxo-carbonsäuren mit 4 Sauerstoffatomen.

a) Oxo-carbonsäuren $C_nH_{2n-4}O_4$.

1. 1.2-Dioxo-äthan-carbonsäure-(1), Mesoxalaldehydsäure, Glyoxalcarbonsäure $C_3H_2O_4 = OHC \cdot CO \cdot CO_2H$ *(S. 742)*. Das Osazon und p-Nitro-phenylosazon sind identisch mit den entsprechenden Verbindungen der Oxybrenztraubensäure; vgl. darüber die Literatur bei Oxybrenztraubensäure, S. 300.

Disemicarbazon des Mesoxalaldehydsäureamids $C_5H_9O_3N_7 = H_2N \cdot CO \cdot NH \cdot N:CH \cdot C(:N \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2) \cdot CO \cdot NH_2$. *B.* Durch Oxydation von Asparagin mit dem Natriumsalz des p-Toluolsulfonsäurechloramids und Behandlung des Reaktionsproduktes mit Semicarbazid (DAKIN, *Biochem. J.* **11**, 90). — Nadeln (aus Alkohol oder Wasser). F: 240°. Schwer löslich in Wasser und Alkohol.

2. Oxocarbonsäuren $C_4H_4O_4$.

1. ***1.2-Dioxo-propan-carbonsäure-(1), α.β-Dioxo-buttersäure, α.β-Diketo-buttersäure, Acetylglyoxylsäure*** $C_4H_4O_4 = CH_3 \cdot CO \cdot CO \cdot CO_2H$.

Phenylosazon $C_{16}H_{16}O_2N_4$. *B.* Aus Benzolazo-acetessigsäure (*Hptw.*, Syst. No. 2049) und Phenylhydrazin in Alkohol (JAPP, KLINGEMANN, *A.* **247**, 206; BÜLOW, *B.* **32**, 202; AUWERS, *A.* **378**, 225). Durch Kochen der alkal. Lösung von Rubazonsäure (*Hptw.* Syst. No. 3774) und Umsetzen der entstandenen Säure mit essigsaurem Phenylhydrazin (KNORR, *A.* **238**, 195). Durch Ozonisation von Oxyperezon (Syst. No. 799) und Umsetzung des Reaktionsproduktes mit Phenylhydrazin (FICHTER, JETZER, LEEPIN, *A.* **395**, 21). — Schmilzt je nach der Geschwindigkeit des Erhitzens zwischen 209° (J., KL.) und 219° (F., J., L.).

α-Diazo-acetessigsäuremethylester, Acetyldiazoessigsäuremethylester $C_5H_6O_3N_2 = CH_3 \cdot CO \cdot C(:N:N) \cdot CO_2 \cdot CH_3$. *B.* Man versetzt Acetessigsäuremethylester in Eisessig mit 20%iger $NaNO_2$-Lösung und verdünnt mit Eiswasser; nach 12-stdg. Aufbewahren bei 0° fügt man verd. Schwefelsäure und Zinkspäne hinzu, filtriert nach weiterem Aufbewahren bei 0° und läßt Nitritlösung zufließen (SCHROETER, *B.* **49**, 2738). Aus Diazoessigsäuremethylester und Acetylchlorid (STAUDINGER, GAULE, *B.* **49**, 1917). — Kp_{14}: 78° bis 79° (SCH.); Kp_{12}: 83° (ST., G.). Beim Erhitzen in Lösungen entsteht der „dimere Methylketencarbonsäuremethylester" (Syst. No. 1353a) neben orangegelben Nadeln vom Schmelzpunkt 114—116° (SCH., *B.* **49**, 2739, 2739 Anm.). Geschwindigkeit der N-Abspaltung in heißer Cumol-Lösung mit und ohne Zusatz von Trichloressigsäure: ST., G.

α.β-Dioxo-buttersäureäthylester $C_6H_8O_4 = CH_3 \cdot CO \cdot CO \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ *(S. 744)*. *B.* Bei der Ozonspaltung der $α_1$- und $α_4$-Form des Diacetbernsteinsäureesters (SCHEIBER, HEROLD, *A.* **405**, 341, 344), des α-Isopropyliden-acetessigesters (SCH., MEISEL, *B.* **48**, 253) und des α-Benzoyl-acetessigesters (SCH., H., *B.* **46**, 1109; *A.* **405**, 323). — Kp_{23}: 77—80°; D_4^{20}: 1,125; $n_α^{15,6}$: 1,4199; $n_D^{15,6}$: 1,422 (v. AUWERS, *B.* **51**, 1120). Ultraviolettes Absorptionsspektrum der alkoh. Lösung: BIELECKI, HENRI, *B.* **47**, 1712; *C. r.* **158**, 1023. — Bildet mit o-Phenylendiamin 3-Methyl-chinoxalin-carbonsäure-(2)-äthylester (WAHL, DOLL, *Bl.* [4] **13**, 469).

β-Phenylhydrazon $C_{12}H_{14}O_3N_2 = CH_3 \cdot C(:N \cdot NH \cdot C_6H_5) \cdot CO \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. F: 102—103° (BOUVEAULT, WAHL, *C. r.* **138**, 1222; *Bl.* [3] **33**, 485; AUWERS, *A.* **378**, 239).

β-Oxo-α-oximino-buttersäureäthylester, α-Oximino-acetessigsäureäthylester, Isonitrosoacetessigsäureäthylester $C_6H_9O_4N = CH_3 \cdot CO \cdot C(:N \cdot OH) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ *(S. 744)*. *B.* Aus β-Äthoxy-crotonsäureäthylester mit salpetriger Säure (K. H. MEYER, LENHARDT, *A.* **398**, 69). — Gibt mit Acetessigester in Alkohol und 2,5%igem Natriumamalgam unter Einleiten von CO_2 bei 60° 2.4-Dimethyl-pyrrol-dicarbonsäure-(3.5)-diäthylester; analog reagiert Acetessigsäureanilid (KNORR, HESS, *B.* **45**, 2629).

Bis-[isonitrosoacetessigsäureäthylester]-derivat des Malonsäuredihydrazids $C_{15}H_{22}O_8N_6 = C_2H_5 \cdot O_2C \cdot C(:NOH) \cdot C(CH_3):N \cdot NH \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot N:C(CH_3) \cdot C(:NOH) \cdot$

$CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Aus dem Bis-[acetessigsäureäthylester]-derivat des Malonsäuredihydrazids (S. 231) und salpetriger Säure (BÜLOW, BOZENHARDT, *B.* **43**, 555). Aus Malonsäuredihydrazid und Isonitrosoacetessigester ohne Lösungsmittel oder in wäßrig-alkoholischer Lösung bei Zimmertemperatur (BÜ., BO.). — Nadeln (aus Alkohol). F: 200—201°. Schwer löslich in Äther, Chloroform, Ligroin und Wasser, ziemlich leicht in Äthylalkohol und Eisessig. — Verhalten der Lösung in Eisessig oder Chloroform gegen Stickoxyde: BÜ., BO., *B.* **43**, 558. Zerfällt leicht bei der Einw. von Alkohol, konz. Schwefelsäure, verd. Natronlauge oder NH_3 unter Bildung von Malonsäure und 4-Oximino-3-methyl-pyrazolon-(5). Gibt mit Phenylhydrazin 4-Benzolazo-3-methyl-1-phenyl-pyrazolon-(5).

α-Diazo-acetessigsäureäthylester, Diazoacetessigester, Acetyldiazoessigester $C_6H_8O_3N_2 = CH_3 \cdot CO \cdot C(:N:N) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Durch Reduktion von Isonitrosoacetessigester in verd. Schwefelsäure mit Zinkfeile und folgende Einw. von Natriumnitrit (WOLFF, *A.* **325**, 135; **333**, 6 Anm.; **394**, 44 Anm. 2). Aus Diazoessigsäureäthylester und Acetylchlorid bei 2-tägigem Aufbewahren (STAUDINGER, BECKER, HIRZEL, *B.* **49**, 1985). — Gelbliches, süßlich riechendes Öl. Kp_{14}: 102—104°; Kp_{11}: 83—84°; D^0: 1,1537; leicht löslich in Alkohol und Äther, ziemlich schwer in Wasser (W.). — Zersetzt sich bei 109° unter Bildung von Isobernsteinsäure-monoäthylester und -diäthylester (W., *A.* **325**, 145). Beim Erhitzen mit Xylol in Gegenwart von Platinschnitzeln wird der Stickstoff quantitativ abgespalten (STAUDINGER, HIRZEL, *B.* **49**, 2525). Die Lösung in Toluol gibt beim Erwärmen dimeren Methylketencarbonsäureäthylester (s. Syst. No. 1353a; vgl. a. S. 254 (SCHROETER, D. R. P. 220852; *C.* **1910** I, 1470; *Frdl.* **10**, 1310). Wird von konz. Salzsäure und verd. Natronlauge in der Kälte langsam, in der Wärme schnell zersetzt (W., *A.* **325**, 136). Bei 24-stdg. Einw. von kalt gesättigter Barytlösung und nachfolgender Neutralisation mit H_2SO_4 entstehen Essigsäure und Glykolsäure (W., *A.* **325**, 141). Diazoacetessigester gibt mit wäßr. Ammoniak 5-Oxy-4-acetyl-1.2.3-triazol, beim Erhitzen mit Ammoniumacetat in verd. alkoh. Lösung 5-Methyl-1.2.3-triazol-carbonsäure-(4)-äthylester (W., *A.* **325**, 154, 153), mit NH_4SH in alkoh. Lösung bei 5—10° unter Einleiten von H_2S 5-Methyl-1.2.3-thiodiazol-carbonsäure-(4)-äthylester (W., *A.* **333**, 6). Beim Erhitzen mit Anilin entsteht Isobernsteinsäure-äthylester-anilid, mit Anilin in Eisessig 5-Methyl-1-phenyl-1.2.3-triazol-carbonsäure-(4)-äthylester (W., *A.* **394**, 44, 48, 57). Diazoacetessigester gibt mit Hydroxylamin in siedendem wäßrigem Alkohol 1-Oxy-5-methyl-1.2.3-triazol-carbonsäure-(4)-äthylester (W., *A.* **325**, 163). Liefert mit Phenylhydrazin in Eisessig 1-Anilino-5-methyl-1.2.3-triazol-carbonsäure-(4)-äthylester und 4-Benzolazo-3-methyl-1-phenyl-pyrazolon-(5); mit Semicarbazidhydrochlorid in verdünnter alkoholischer Lösung entsteht 1-Ureido-5-methyl-1.2.3-triazol-carbonsäure-(4)-äthylester (W., *A.* **325**, 157, 161).

2. ***2.3-Dioxo-propan-carbonsäure-(1), β.γ-Dioxo-buttersäure, β.γ-Diketo-buttersäure*** $C_4H_4O_4 = OHC \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. *B.* Das p-Nitro-phenylosazon [F: 297° bis 299° (korr.)] entsteht aus γ.γ-Diäthoxy-acetessigsäurediäthylester bei aufeinanderfolgender Einw. von verd. Natronlauge und p-Nitro-phenylhydrazin (DAKIN, *Biochem. J.* **13**, 418) und aus β-Oxy-α-amino-glutarsäure bei aufeinanderfolgender Einw. von Natrium-p-toluolsulfonsäure-chloramid und p-Nitro-phenylhydrazin (D., *Biochem. J.* **12**, 312).

γ.γ-Diäthoxy-acetessigsäureäthylester $C_{10}H_{18}O_5 = (C_2H_5 \cdot O)_2CH \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Aus Diäthoxy-essigsäureäthylester und Essigester in Gegenwart von Natrium (DAKIN, DUDLEY, *Soc.* **105**, 2455; JOHNSON, MIKESKA, *Am. Soc.* **41**, 812). — Kp_{4-6}: 112° (D., D.). — Liefert bei der Reduktion mit Natriumamalgam β-Oxy-γ.γ-diäthoxy-buttersäure (DAKIN, *Biochem. J.* **13**, 413). Gibt beim Kochen mit wäßr. Natronlauge Methylglyoxaldiäthylacetal (D., D.). Gibt in Alkohol mit Thioharnstoff in Gegenwart von Natriumäthylat das Diäthylacetal des 2-Thio-4-aldehydo-uracils (JOHNSON, CRETCHER, *Am. Soc.* **37**, 2149). Färbt alkoh. $FeCl_3$-Lösung (D., D.).

3. Oxocarbonsäuren $C_5H_6O_4$.

1. ***1.2-Dioxo-butan-carbonsäure-(1), α.β-Dioxo-n-valeriansäure, Propionylglyoxylsäure*** $C_5H_6O_4 = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CO \cdot CO_2H$.

Äthylester $C_7H_{10}O_4 = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CO \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Durch Einw. von Stickoxyden auf Propionylessigester in Gegenwart von Essigsäureanhydrid (WAHL, DOLL, *C. r.* **154**, 1237; *Bl.* [4] **13**, 341). — Goldgelbe, angenehm riechende Flüssigkeit. Kp_{10}: 77—80°. D^0: 1,142. Ziemlich löslich in Wasser. — Entfärbt sich in Berührung mit Wasser oder Alkohol. Gibt mit Hydrazinhydrat in wäßrig-alkoholischer Lösung die Verbindung

$$\begin{array}{l} \quad N \cdot NH \cdot CO \qquad OC \cdot NH \cdot N \\ C_2H_5 \cdot \overset{\|}{C} \text{———} \overset{|}{C}H \cdot N : \overset{|}{C} \text{———} \overset{\|}{C} \cdot C_2H_5 \end{array}$$

(Syst. No. 3774) (W., D., *C. r.* **154**, 1239; *Bl.* [4] **13**, 480).

Disemicarbazon $C_9H_{16}O_4N_6$ = $CH_3 \cdot CH_2 \cdot C(:N \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2) \cdot C(:N \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. Krystalle (aus verd. Essigsäure); F: 235° (Zers.) (WAHL, DOLL, *C. r.* **154**, 1239; *Bl.* [4] **13**, 478).

Propionyldiazoessigsäureäthylester $C_7H_{10}O_3N_2 = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot C(:N:N) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Aus Diazoessigsäureäthylester und Propionylchlorid (STAUDINGER, BECKER, HIRZEL, *B.* **49**, 1985). — Hellgelbes Öl. $Kp_{0,15}$: 58—59°. — Zersetzt sich bei der Destillation im Vakuum der Wasserstrahlpumpe (ST., B., H.). Beim Erhitzen auf 250° entsteht Äthylmalonsäurediäthylester neben anderen Produkten (ST., H., *B.* **49**, 2526).

2. ***1.3-Dioxo-butan-carbonsäure-(1), α.γ-Dioxo-n-valeriansäure, Acetylbrenztraubensäure, Acetonoxalsäure*** $C_5H_6O_4 = CH_3 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CO_2H$ *(S. 747)*. Nadeln mit 1 H_2O (aus feuchtem Benzol + Chloroform); schmilzt wasserhaltig bei 55—63°, wasserfrei bei 101° (THEOBALD, Diss. [Rostock 1892], S. 27). Prismen (aus Benzol); F: 98° (MUMM, BERGELL, *B.* **45**, 3045). Löslich in Wasser, Alkohol, Chloroform, Äther, Aceton, Essigester und Benzol, unlöslich in Petroläther. Sublimiert unter geringer Zersetzung. — Acetonoxalsäure wird durch Natronlauge oder konz. wäßr. Ammoniak in Aceton und Oxalsäure gespalten (M., B.). Das Ammoniumsalz geht beim Aufbewahren in das Ammoniumsalz der 4-Methyl-3-acetyl-pyridin-dicarbonsäure-(2.6) über (M., B.). {Liefert .... mit Benzaldehyd .... (RUHEMANN, *Soc.* **89**, 1239, 1240}; vgl. a. MUMM, *B.* **45**, 3237). Die Säure liefert mit 1 Mol Anilin in Alkohol das α-Phenylimid der Acetonoxalsäure, mit 2 Mol Anilinhydrochlorid in Wasser das Anilid (?) der Acetonoxalsäure, beim Kochen mit überschüssigem Anilin in Alkohol eine Verbindung $C_{23}H_{23}O_2N_3$ (Syst. No. 1598) (M., B.).

Acetylbrenztraubensäureäthylester, Acetonoxalester $C_7H_{10}O_4 = CH_3 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ *(S. 747)*. Zur Darstellung aus Aceton und Oxalester vgl. Organic Syntheses **6** [New York 1926], S. 40. — Gibt bei der Ozonspaltung hauptsächlich Oxalsäure und Methylglyoxal (SCHEIBER, HEROLD, *B.* **46**, 1107; *A.* **405**, 319). Ist nach dem Ausfall der Bromtitration in Lösung ein Gemisch von Monoenol und Dienol (SCH., H.). Das Natriumsalz gibt mit konz. Ammoniak Acetonoxalsäureamid (MUMM, BERGELL, *B.* **45**, 3050). Beim Einleiten von NH_3 in die äther. Lösung scheidet sich das Ammoniumsalz aus, das beim Aufbewahren oder beim Erwärmen auf 80—100° in Acetonoxalsäure-äthylester-imid übergeht (M., B.). Gibt bei 12-stdg. Schütteln mit 20%igem Ammoniak Oxamid (M., B.). Die Natriumverbindung gibt mit Methyljodid oder Dimethylsulfat Methyl-acetyl-brenztraubensäureäthylester[1]) (KÖTZ, BLENDERMANN, *J. pr.* [2] **88**, 257; K., LEMIEN, *J. pr.* [2] **90**, 386). Gibt mit Methylamin und Benzaldehyd 4.5-Dioxo-1-methyl-2-phenyl-3-acetyl-pyrrolidin; analog reagieren aromatische Amine (Chem. Fabr. SCHERING, D. R. P. 280971, 283305, 290531; *C.* **1915** I, 28, 926; **1916** I, 535; *Frdl.* **12**, 792, 793, 797). Liefert mit Aminoaceton in alkal. Lösung 4-Methyl-3-acetyl-pyrrol-carbonsäure-(2) und eine isomere Verbindung $C_8H_9O_3N$ (Syst. No. 358 bei Aminoaceton) (PILOTY, BLÖMER, *B.* **45**, 3752)[2]). Liefert mit β-Amino-crotonsäureester 2.6-Dimethyl-pyridin-dicarbonsäure-(3.4)-diäthylester, bei ungenügender Kühlung entstehen daneben Acetonoxalsäure-äthylester-imid und Acetessigester (MUMM, HÜNECKE, *B.* **50**, 1573).

Acetonoxalsäure-äthylester-imid $C_7H_{11}O_3N = CH_3 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot C(:NH) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Aus dem Ammoniumsalz des Acetonoxalesters beim Aufbewahren oder beim Erwärmen auf 80—100° (MUMM, BERGELL, *B.* **45**, 3050). Neben anderen Produkten bei Einw. von Acetonoxalester auf β-Amino-crotonsäureester (M., HÜNECKE, *B.* **50**, 1574). — Prismen (aus Ligroin). F: 39°; Kp: 235°; Kp_{13}: 115°; leicht löslich in Alkohol, Äther, Essigester, Aceton, Benzol, schwer in Wasser (M., H.). — Gibt mit Ferrichlorid Rotfärbung (M., H.).

Acetonoxalsäureamid $C_5H_7O_3N = CH_3 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CO \cdot NH_2$. *B.* Aus Acetonoxalsäure-methylimid-nitril (Syst. No. 335) in Äther durch Schütteln mit Salzsäure (MUMM, BERGELL, *B.* **45**, 3050). Aus dem Natriumsalz des Acetonoxalsäureesters mit konz. Ammoniak (M., B.). — Krystalle (aus Alkohol). F: 131—132° (Zers.). Sehr leicht löslich in Wasser, leicht in Aceton, Essigester, Eisessig, schwer in Äther, unlöslich in Petroläther. — Gibt mit Eisenchlorid in alkoh. Lösung Rotfärbung.

Acetonoxalsäurenitramid $C_5H_6O_5N_2 = CH_3 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CO \cdot NH \cdot NO_2$(?) *B.* Bei Einw. von 5%iger Natronlauge auf 4-Oxo-5-nitrimino-1.2-dimethyl-4.5-dihydro-pyrrol-carbonsäure-(3)-äthylester (BENARY, SILBERMANN, *B.* **46**, 1374). — Nadeln (aus heißem Wasser). Zersetzt sich bei 258°. Schwer löslich in Wasser, sehr wenig in Alkohol und Äther. — Gibt mit $FeCl_3$ in wäßr. Lösung Rotfärbung. Reduziert ammoniakalische Silberlösung. Liefert

---

[1]) Vgl. dagegen nach dem Literatur-Schlußtermin des Ergänzungswerkes [1. I. 1920] FAVREL, CHRZ, *Bl.* [4] **41**, 1603.

[2]) Vgl. dazu nach dem Literatur-Schlußtermin des Ergänzungswerkes [1. I. 1920] H. FISCHER, STURM, FRIEDRICH, *A.* **461**, 244.

mit Phenylhydrazin in Essigsäure eine Verbindung $C_{17}H_{15}O_3N_5$ (ziegelrote Nadeln; zersetzt sich bei 244°).

2.4.4-Tribrom-1.3-dioxo-butan-carbonsäure-(1), β.δ.δ-Tribrom-acetonoxalsäure, Xanthotonsäure $C_5H_3O_4Br_3 = CHBr_2\cdot CO\cdot CHBr\cdot CO\cdot CO_2H$ bezw. desmotrope Formeln. Ist die von THEURER (*A.* **245**, 349) als Säure $C_5H_4O_3Br_2$ (*Hptw.* Bd. VI, S. 1079) beschriebene Verbindung (MOORE, THOMAS, *Am. Soc.* **39**, 982). — *B.* Durch Einw. von verd. Natronlauge auf Xanthogallol (*Hptw.* Bd. VI, S. 1078; Ergw. Syst. No. 668) oder besser auf Xanthogallolsäure (*Hptw.* Bd. VI, S. 1079; Ergw. Syst. No. 694) (M., TH., *Am. Soc.* **39**, 1005; vgl. THEURER, *A.* **245**, 349). — Glänzende Nadeln mit ca. 1 H_2O (aus Äther + Ligroin). F: 79° bis 80°. Wird beim Trocknen trübe und schmilzt dann bei 110—115°. Sehr leicht löslich in Wasser, Alkohol, Äther, schwer in Benzol und Ligroin; kaum löslich in konz. Schwefelsäure. — Wird durch Natronlauge und konz. Salpetersäure zersetzt. Die wäßr. Lösung gibt mit $FeCl_3$ sofort Rotfärbung, die nach wenigen Minuten in Gelb übergeht. $KMnO_4$-Lösung wird schnell entfärbt. Gibt mit Bromwasser Pentabromaceton, Oxalsäure und eine krystallinische Verbindung vom Schmelzpunkt ca. 58°, mit Chlor in wäßr. Lösung α-Chlor-α.α'.α'-tribrom-aceton (?).

3. ***2.3-Dioxo-butan-carbonsäure-(1), β.γ-Dioxo-n-valeriansäure, Diacetylcarbonsäure*** $C_5H_6O_4 = CH_3\cdot CO\cdot CO\cdot CH_2\cdot CO_2H$ *(S. 748)*. Die rohe, durch Ozonspaltung der β-Benzal-lävulinsäure erhaltene Diacetylcarbonsäure zerfällt beim Eindampfen ihrer wäßr. Lösung in Malonsäure und Essigsäure (HARRIES, KIRCHER, *A.* **374**, 353).

Bis-phenylhydrazon $C_{17}H_{18}O_2N_4$. F: 175° (HARRIES, KIRCHER, *B.* **40**, 1651).

Bis-[p-nitro-phenylhydrazon] $C_{17}H_{16}O_6N_6$. F: ca. 295° (Zers.) (H., K., *A.* **374**, 356).

γ-Oxo-β-oximino-n-valeriansäure, β-Isonitroso-lävulinsäure $C_5H_7O_4N = CH_3\cdot CO\cdot C(:N\cdot OH)\cdot CH_2\cdot CO_2H$ *(S. 748)*. Gibt mit Benzaldehyd in konz. Salzsäure 5-Oxo-4-benzal-3-acetyl-4.5-dihydro-isoxazol; reagiert analog mit Furfurol (DIELS, SCHLEICH, *B.* **49**, 286).

Diacetylcarbonsäureäthylester $C_7H_{10}O_4 = CH_3\cdot CO\cdot CO\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ *(S. 749)*. Die von HARRIES, KIRCHER (*B.* **40**, 1651) beschriebene Verbindung ist als ein Gemisch von Malonsäurediäthylester und Diacetylcarbonsäureäthylester erkannt worden (H., K., *A.* **374**, 355). Der Diacetylcarbonsäureäthylester wurde nur in Form eines aus verd. Alkohol in gelben Prismen krystallisierenden, bei 115° schmelzenden Bis-phenylhydrazons erhalten.

4. ***3.4-Dioxo-butan-carbonsäure-(2)*** $C_5H_6O_4 = OHC\cdot CO\cdot CH(CH_3)\cdot CO_2H$.

γ.γ-Diäthoxy-α-methyl-acetessigsäureäthylester $C_{11}H_{20}O_5 = (C_2H_5\cdot O)_2CH\cdot CO\cdot CH(CH_3)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus γ.γ-Diäthoxy-acetessigester, Natriumäthylat in Alkohol und CH_3I bei 1/2-stdg. Erhitzen auf dem Wasserbad (DAKIN, DUDLEY, *Soc.* **105**, 2456). — Aus Diäthoxyessigsäureäthylester und Propionsäureäthylester in Gegenwart von Natrium bei 80° (JOHNSON, CRETCHER, *J. biol. Chem.* **26**, 107). — Farbloses, angenehm riechendes Öl. Kp_{18}: 140° (J., C.); Kp_{4-6}: 110—112° (D., D.). — Gibt mit siedender verdünnter methylalkoholischer Kalilauge Äthylglyoxaldiäthylacetal (D., D.).

5. ***1.3-Dioxo-butan-carbonsäure-(2), α-Formyl-acetessigsäure*** $C_5H_6O_4 = CH_3\cdot CO\cdot CH(CHO)\cdot CO_2H$ bezw. desmotrope Formeln.

α-Formyl-acetessigsäureäthylester bezw. α-[Oxymethylen]-acetessigsäureäthylester $C_7H_{10}O_4 = CH_3\cdot CO\cdot CH(CHO)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ bezw. $CH_3\cdot CO\cdot C(:CH\cdot OH)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ *(S. 749)*. Kp_{10}: 76,4—77°; D_4^{15}: 1,1397; $n_\alpha^{15,0}$: 1,4715; n_D^{15}: 1,476; $n_\beta^{15,0}$: 1,4880; $n_\gamma^{15,0}$: 1,4991 (v. AUWERS, *A.* **415**, 221). — Gibt bei der Einw. von Wasserstoff in Gegenwart von Palladium Methylacetessigester (KÖTZ, SCHAEFFER, *B.* **45**, 1953; *J. pr.* [2] **88**, 631).

Verbindung $C_5H_8O_2N_2 = CH_3\cdot C(:NH)\cdot CH(CHO)\cdot CO\cdot NH_2$(?). Über eine Verbindung, der diese Konstitution zugeschrieben wird, vgl. bei Diacetonitril, S. 232.

4. Oxocarbonsäuren $C_6H_8O_4$.

1. ***1.2-Dioxo-pentan-carbonsäure-(1), α.β-Dioxo-n-capronsäure, Butyrylglyoxylsäure*** $C_6H_8O_4 = CH_3\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO\cdot CO\cdot CO_2H$.

Äthylester $C_8H_{12}O_4 = CH_3\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO\cdot CO\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Durch Einw. von Stickoxyden auf Butyrylessigester in Gegenwart von Essigsäureanhydrid (WAHL, *C. r.* **152**, 98; *A. ch.* [8] **23**, 554; W., DOLL, *C. r.* **154**, 1237; *Bl.* [4] **13**, 342). — Goldgelbes, butterartig riechendes Öl. Kp_{13}: 87—88°. D^0: 1,104. — Entfärbt sich in Berührung mit Wasser oder Alkohol. Reagiert mit Hydrazinhydrat analog wie Propionylglyoxylsäureäthylester (S. 260).

Disemicarbazon des Äthylesters $C_{10}H_{18}O_4N_6 = CH_3\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot C(:N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2)\cdot C(:N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. F: 247° (Zers.); schwer löslich (WAHL, DOLL, *C. r.* **154**, 1239; *Bl.* [4] **13**, 478).

2. ***1.3-Dioxo-pentan-carbonsäure-(1), α.γ-Dioxo-n-capronsäure, Propionylbrenztraubensäure*** $C_6H_8O_4 = CH_3\cdot CH_2\cdot CO\cdot CH_2\cdot CO\cdot CO_2H$ *(S. 750)*. *B.* Aus dem Äthylester (s. u.) beim Erhitzen mit konz. Schwefelsäure auf 120° (Kötz, Lemien, *J. pr.* [2] **90**, 392).

Äthylester $C_8H_{12}O_4 = CH_3\cdot CH_2\cdot CO\cdot CH_2\cdot CO\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ *(S. 750)*. Kp_{12}: 108—112° (Kötz, Lemien, *J. pr.* [2] **90**, 390). — Liefert bei längerem Erhitzen für sich oder mit Natriumäthylat in geringer Menge 1-Methyl-cyclopentantrion-(2.3.5). Mit Benzaldehyd in Gegenwart von Piperidin entsteht 4.5-Dioxo-2-phenyl-3-propionyl-tetrahydrofuran. Die Natriumverbindung liefert beim Erhitzen mit Methyljodid 1.3-Dimethyl-cyclopentantrion-(2.4.5).

3. ***2.4-Dioxo-pentan-carbonsäure-(1), β.δ-Dioxo-n-capronsäure, γ-Acetyl-acetessigsäure, Triacetsäure*** $C_6H_8O_4 = CH_3\cdot CO\cdot CH_2\cdot CO\cdot CH_2\cdot CO_2H$.

Chlorid $C_6H_7O_3Cl = CH_3\cdot CO\cdot CH_2\cdot CO\cdot CH_2\cdot COCl$. *B.* Neben wenig Phloroglucin bei der Einw. von Malonylchlorid auf Aceton in Gegenwart von $CaCO_3$ (Komninos, *C. r.* **167**, 781; *Bl.* [4] **23**, 452). — Krystalle (aus Aceton). Unlöslich in Äther und Alkohol. — Zersetzt sich oberhalb 100° und bei längerem Kochen mit Alkohol. Beim Kochen mit Wasser und $CaCO_3$ entsteht quantitativ Phloroglucin.

4. ***1.3-Dioxo-2-methyl-butan-carbonsäure-(1), Methyl-acetyl-brenztraubensäure*** $C_6H_8O_4 = CH_3\cdot CO\cdot CH(CH_3)\cdot CO\cdot CO_2H$.

Äthylester $C_8H_{12}O_4 = CH_3\cdot CO\cdot CH(CH_3)\cdot CO\cdot CO_2\cdot C_2H_5$[1]. *B.* Aus Natriumacetonoxalester und Methyljodid oder Dimethylsulfat beim Erhitzen (Kötz, Lemien, *J. pr.* [2] **90**, 386). — Gelbliches, schweres Öl. Kp: 221°.

5. ***2.4-Dioxo-pentan-carbonsäure-(3), β-Oxo-α-acetyl-buttersäure, Diacetylessigsäure, Diacetessigsäure*** $C_6H_8O_4 = (CH_3\cdot CO)_2CH\cdot CO_2H$ bezw. desmotrope Formeln.

Diacetessigester $C_8H_{12}O_4 = (CH_3\cdot CO)_2CH\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ *(S. 751)*. Der flüssige Ester enthält ca. 100% Monoenol (K. H. Meyer, *B.* **45**, 2854; v. Auwers, *A.* **415**, 185). Kp_{27}: 113—114° (Guinchant, *A. ch.* [9] **9**, 79); Kp_{16}: 104°; $D_4^{17,6}$: 1,0953; $n_\alpha^{18,3}$: 1,4651; $n_D^{18,3}$: 1,469; $n_\beta^{18,3}$: 1,4807; $n_\gamma^{18,3}$: 1,4912 (v. Au., *A.* **415**, 229). Elektrische Leitfähigkeit in wäßr. Lösung: G., *A. ch.* [9] **9**, 137.

β-Imino-α-[chloracetyl]-buttersäuremethylester bezw. **β-Amino-α-[chloracetyl]-crotonsäuremethylester** $C_7H_{10}O_3NCl = CH_3\cdot C(:NH)\cdot CH(CO\cdot CH_2Cl)\cdot CO_2\cdot CH_3$ bezw. $CH_3\cdot C(NH_2):C(CO\cdot CH_2Cl)\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Analog dem Äthylester (s. *Hptw.*, S. 753) (Benary, Baravian, *B.* **48**, 597). — Prismen (aus Methanol).

β-Imino-α-[chloracetyl]-buttersäureäthylester bezw. **β-Amino-α-[chloracetyl]-crotonsäureäthylester** $C_8H_{12}O_3NCl = CH_3\cdot C(:NH)\cdot CH(CO\cdot CH_2Cl)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ bezw. $CH_3\cdot C(NH_2):C(CO\cdot CH_2Cl)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ *(S. 753)*. Liefert beim Behandeln mit alkoh. Kalilauge 4-Oxy-2-methyl-pyrrol-carbonsäure-(3)-äthylester (Benary, Silbermann, *B.* **46**, 1366). Gibt in absolut-alkoholischer Lösung mit festem KHS 4-Oxy-2-methyl-thiophen-carbonsäure-(3)-äthylester (B., Baravian, *B.* **48**, 596; Be., Silberstrom, *B.* **52**, 1608); gelegentlich wurde statt dessen in wäßrig-alkoholischer Lösung 2.4-Dioxo-3-[α-amino-äthyliden]-tetrahydrothiophen $\begin{matrix} CH_3\cdot C = C - CO \\ NH_2 \quad CO\cdot CH_2\cdot S \end{matrix}$ (Syst. No. 2490) erhalten (Be., Silberst.).

6. ***3.4-Dioxo-2-methyl-butan-carbonsäure-(2), α-Glyoxyl-isobuttersäure*** $C_6H_8O_4 = OHC\cdot CO\cdot C(CH_3)_2\cdot CO_2H$.

γ.γ-Diäthoxy-α.α-dimethyl-acetessigsäureäthylester $C_{12}H_{22}O_5 = (C_2H_5\cdot O)_2CH\cdot CO\cdot C(CH_3)_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus γ.γ-Diäthoxy-acetessigester beim Erhitzen mit Methyljodid und Natriumäthylat in Alkohol auf dem Wasserbad (Dakin, Dudley, *Soc.* **105**, 2458). — Farblose Flüssigkeit von schwach knoblauchartigem Geruch. Kp_{4-6}: 104—105°. — Gibt beim Kochen mit wäßrig-methylalkoholischer Kalilauge Isopropylglyoxaldiäthylacetal.

5. Oxocarbonsäuren $C_7H_{10}O_4$.

1. ***1.2-Dioxo-hexan-carbonsäure-(1), n-Valeryl-glyoxylsäure*** $C_7H_{10}O_4 = CH_3\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO\cdot CO\cdot CO_2H$.

Äthylester $C_9H_{14}O_4 = CH_3\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO\cdot CO\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Bei der Einw. von Stickoxyden auf n-Valerylessigester in Gegenwart von Essigsäureanhydrid und Äther

---

[1]) Die Existenz dieser Verbindung wird nach dem Literatur-Schlußtermin des Ergänzungswerkes [1. I. 1920] von Favrel, Chrz (*Bl.* [4] **41**, 1603) angezweifelt.

(WAHL, DOLL, *Bl.* [4] **13**, 342). — Wurde nicht rein erhalten. Orangegelbe Flüssigkeit. Kp_{15}: 100—125°. — Bildet mit Phenylhydrazin 4-Benzolazo-3-butyl-1-phenyl-pyrazolon-(5) (W., D., *Bl.* [4] **13**, 475).

2. ***1.3-Dioxo-2-äthyl-butan-carbonsäure-(1), Äthylacetylbrenztraubensäure*** $C_7H_{10}O_4$ = $CH_3 \cdot CO \cdot CH(C_2H_5) \cdot CO \cdot CO_2H$.

Äthylester $C_9H_{14}O_4$ = $CH_3 \cdot CO \cdot CH(C_2H_5) \cdot CO \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ [1]). *B.* Aus Natriumacetonoxalester beim Erhitzen mit überschüssigem Äthyljodid oder p-Toluolsulfonsäureäthylester in Alkohol (KÖTZ, LEMIEN, *J. pr.* [2] **90**, 387). — Tiefgelbes Öl. Kp: 235°.

3. ***1.2-Dioxo-4-methyl-pentan-carbonsäure-(3)*** $C_7H_{10}O_4$ = $OHC \cdot CO \cdot CH[CH(CH_3)_2] \cdot CO_2H$.

γ.γ-Diäthoxy-α-isopropyl-acetessigsäureäthylester $C_{13}H_{24}O_5$ = $(C_2H_5 \cdot O)_2CH \cdot CO \cdot CH[CH(CH_3)_2] \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Aus γ.γ-Diäthoxy-acetessigester, Isopropyljodid und Natriumäthylat in Alkohol bei 8-stdg. Erhitzen im Rohr auf 100° (DAKIN, DUDLEY, *Soc.* **105**, 2460). — Angenehm riechende Flüssigkeit. Kp_{4-5}: 112—116°. — Liefert beim Kochen mit wäßrig-methylalkoholischer Kalilauge Isobutylglyoxaldiäthylacetal.

4. ***1.2-Dioxo-3-methyl-pentan-carbonsäure-(3)*** $C_7H_{10}O_4$ = $OHC \cdot CO \cdot C(CH_3)(C_2H_5) \cdot CO_2H$.

γ.γ-Diäthoxy-α-methyl-α-äthyl-acetessigsäureäthylester $C_{13}H_{24}O_5$ = $(C_2H_5 \cdot O)_2CH \cdot CO \cdot C(CH_3)(C_2H_5) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Aus γ.γ-Diäthoxy-α-methyl-acetessigester beim Erwärmen mit Äthyljodid und Natriumäthylat in Alkohol (DAKIN, DUDLEY, *Soc.* **105**, 2459). — Fruchtartig riechende Flüssigkeit. $Kp_{3,5}$: 117—118°. — Gibt beim Kochen mit wäßrig-methylalkoholischer Kalilauge sek.-Butyl-glyoxaldiäthylacetal.

6. Oxocarbonsäuren $C_8H_{12}O_4$.

1. ***2.7-Dioxo-heptan-carbonsäure-(3)*** $C_8H_{12}O_4$ = $CH_3 \cdot CO \cdot CH(CO_2H) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CHO$.

Äthylester $C_{10}H_{16}O_4$ = $CH_3 \cdot CO \cdot CH(CO_2 \cdot C_2H_5) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CHO$. *B.* Ein sirupöses Produkt, dem diese Konstitution zugeschrieben wird, entsteht bei der Ozonisierung von 2-Methyl-cyclohexen-(2)-carbonsäure-(1)-äthylester in Chloroform (PERKIN, *Soc.* **99**, 738). — Das Produkt der Oxydation mit CrO_3 in Essigsäure liefert beim Verestern α-Acetyl-adipinsäurediäthylester (?).

2. ***1.3-Dioxo-4.4-dimethyl-pentan-carbonsäure-(1), α.γ-Dioxo-δ.δ-dimethyl-capronsäure, [Trimethylacetyl]-brenztraubensäure*** $C_8H_{12}O_4$ = $(CH_3)_3C \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CO_2H$ bezw. desmotrope Formeln. *B.* Durch Verseifung des Äthylesters (COUTURIER, *C. r.* **150**, 929). — Nadeln (aus Wasser). F: 60°. Löslich in Alkohol und Äther, ziemlich löslich in siedendem Wasser. — Wird durch Alkalien oder Alkalicarbonate in der Hitze in Pinakolin und Oxalsäure zerlegt.

Äthylester $C_{10}H_{16}O_4$ = $(CH_3)_3C \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ bezw. desmotrope Formeln. *B.* Aus Pinakolin und Oxalester in absol. Äther bei Gegenwart von Natriumäthylat bei —15° (COUTURIER, *C. r.* **150**, 928). — Farblose Flüssigkeit. Kp_{12}: 124°. — Bildet mit Hydroxylamin 3- oder 5-tert.-Butyl-isoxazol-carbonsäure-(5 oder 3)-äthylester. Wird durch verd. Natronlauge oder Sodalösung in der Kälte zur freien Säure verseift, in der Hitze in Pinakolin und Oxalsäure zerlegt. — $Cu(C_{10}H_{15}O_4)_2$. Dunkelgrüne Prismen (aus Äther). F: 162°.

3. ***1.4-Dioxo-2.2-dimethyl-pentan-carbonsäure-(1), α.δ-Dioxo-β.β-dimethyl-capronsäure*** $C_8H_{12}O_4$ = $CH_3 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot C(CH_3)_2 \cdot CO \cdot CO_2H$. *B.* Aus Dehydroisofenchocamphersäure (Syst. No. 967) durch Oxydation mit sodaalkalischer $KMnO_4$-Lösung bei gewöhnlicher Temperatur unter Einleiten von CO_2 und Eindampfen der angesäuerten Oxydationsflüssigkeit (TOIVONEN, *A.* **419**, 204, 208; *C.* **1923** I, 1356; vgl. ASCHAN, *A.* **387**, 76). — Sehr hygroskopische, farblose dicke Flüssigkeit. — Zersetzt sich bei der Destillation unter vermindertem Druck. Liefert bei der Oxydation mit 30%igem Wasserstoffperoxyd α.α-Dimethyl-lävulinsäure. — Gibt mit verd. Alkalien (aber nicht mit Ammoniak) 1.1-Dimethyl-cyclopenten-(2)-on-(4)-carbonsäure-(2) bezw. 5.5-Dimethyl-bicyclo-[0.1.2]-pentanon-(3)-carbonsäure-(1). Gibt mit Phenylhydrazin ein gelbrotes, harzartiges Kondensationsprodukt, mit Semicarbazidhydrochlorid eine bei 260—265° unter Zersetzung schmelzende Verbindung.

4. ***2.5-Dioxo-4-methyl-hexan-carbonsäure-(3), α.β-Diacetyl-buttersäure*** $C_8H_{12}O_4$ = $CH_3 \cdot CO \cdot CH(CH_3) \cdot CH(CO \cdot CH_3) \cdot CO_2H$.

---

[1]) Vgl. die Anmerkung auf S. 263.

Äthylester $C_{10}H_{16}O_4 = CH_3\cdot CO\cdot CH(CH_3)\cdot CH(CO\cdot CH_3)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ *(S. 757)*. *B.* {Aus Methyl-[α-chlor-äthyl]-keton .... *C.* **1905** I, 1559}; KORSCHUN, ROLL, *G.* **41** I, 188; WILLSTÄTTER, CLARKE, *B.* **47**, 307). — Kp_{26}: 150° (K., R.); Kp_{11}: 121—124° (W., C.). — Liefert mit Hydrazin 3.5.6-Trimethyl-dihydropyridazin-carbonsäure-(4)-äthylester, mit Semicarbazid 1-Ureido-2.4.5-trimethyl-pyrrol-carbonsäure-(3)-äthylester(?) (Syst. No. 3246) (K., R.). Gibt bei der Einw. von Methyljodid und Natriumäthylat ein Gemisch aus α-Methyl-α.β-diacetyl-buttersäureäthylester und 1.2.3-Trimethyl-cyclopenten-(3)-on-(5)-carbonsäure-(2)-äthylester, das bei der Verseifung mit verd. Schwefelsäure β.γ-Diacetyl-butan, 1.2.3-Trimethyl-cyclopenten-(3)-on-(5) und Tetramethylfuran, bei der Verseifung mit $10^0/_0$iger wäßr. Kalilauge nur die beiden letzteren Produkte liefert; bei der Hydrolyse des analog dargestellten Äthylierungsproduktes mit Barytwasser entsteht vorwiegend 1.3-Dimethyl-2-äthyl-cyclopenten-(3)-on-(5) (W., C.).

7. Oxocarbonsäuren $C_9H_{14}O_4$.

1. ***1.2-Dioxo-octan-carbonsäure-(1), α.β-Dioxo-pelargonsäure*** $C_9H_{14}O_4 = CH_3\cdot [CH_2]_5\cdot CO\cdot CO\cdot CO_2H$.

Äthylester $C_{11}H_{18}O_4 = CH_3\cdot [CH_2]_5\cdot CO\cdot CO\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Durch Einw. von Stickoxyden auf β-Oxo-pelargonsäureäthylester in Gegenwart von Essigsäureanhydrid (WAHL, DOLL, *C. r.* **154**, 1237; *Bl.* [4] **13**, 343). — Goldgelbe, angenehm riechende Flüssigkeit. Kp_{10}: 124—128°. D^0: 1,021. Unlöslich in Wasser. — Entfärbt sich in Berührung mit Wasser oder Alkohol.

Disemicarbazon des Äthylesters $C_{13}H_{24}O_4N_6 = CH_3\cdot [CH_2]_5\cdot C(:N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2)\cdot C(:N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. F: 230° (Zers.); schwer löslich (WAHL, DOLL, *C. r.* **154**, 1239; *Bl.* [4] **13**, 478).

2. ***β.δ-Diacetyl-n-valeriansäure*** $C_9H_{14}O_4 = CH_3\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH(CO\cdot CH_3)\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Durch Erwärmen von d-Limonendiozonid mit CrO_3 in Eisessig (HARRIES, Untersuchungen über das Ozon [Berlin 1916], S. 447; H., NERESHEIMER, *C.* **1916** II, 993). — Gelbes Öl. Sehr wenig löslich in kaltem Wasser. — Spaltet beim Erwärmen für sich, leichter beim Erwärmen mit Natronlauge Wasser ab. — $AgC_9H_{13}O_4$.

3. ***2.5-Dioxo-4.4-dimethyl-hexan-carbonsäure-(3), γ-Oxo-β.β-dimethyl-α-acetyl-n-valeriansäure*** $C_9H_{14}O_4 = CH_3\cdot CO\cdot C(CH_3)_2\cdot CH(CO\cdot CH_3)\cdot CO_2H$.

γ-Oximino-β.β-dimethyl-α-acetyl-n-valeriansäuremethylester, „Amylennitrolacetessigsäuremethylester" $C_{10}H_{17}O_4N = CH_3\cdot C(:N\cdot OH)\cdot C(CH_3)_2\cdot CH(CO\cdot CH_3)\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Analog dem Äthylester (s. u.) (WALLACH, *A.* **408**, 206). — Krystalle (aus Methanol). F: 145—146°. Sehr leicht löslich in Wasser, weniger in kaltem Alkohol und Benzol, unlöslich in Äther. — Verhält sich wie der Äthylester.

γ-Oximino-β.β-dimethyl-α-acetyl-n-valeriansäureäthylester, „Amylennitrolacetessigsäureäthylester" $C_{11}H_{19}O_4N = CH_3\cdot C(:N\cdot OH)\cdot C(CH_3)_2\cdot CH(CO\cdot CH_3)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus Amylennitrosat (Ergw. Bd. I, S. 196) und Natrium-acetessigester in Alkohol (WALLACH, *A.* **408**, 205; vgl. W., *A.* **241**, 307). — Krystalle (aus Benzol). F: 121°. — Gibt beim Erhitzen mit $50^0/_0$iger Kalilauge 1.1.3-Trimethyl-cyclopenten-(3)-on-(5). Gibt mit Natriumalkoholat in Alkohol bei gleichzeitigem Durchleiten von Luft nach dem Ansäuern eine gelbbraune Verbindung $C_{10}H_{13}O_5N$, die sich bei 212—214° zersetzt.

4. ***3.5-Dioxo-2.4.4-trimethyl-pentan-carbonsäure-(2), α.α.γ.γ-Tetramethyl-γ-formyl-acetessigsäure*** $C_9H_{14}O_4 = OHC\cdot C(CH_3)_2\cdot CO\cdot C(CH_3)_2\cdot CO_2H$.

Diäthylacetal des α.α.γ.γ-Tetramethyl-γ-formyl-acetessigsäureäthylesters $C_{15}H_{28}O_5 = (C_2H_5\cdot O)_2CH\cdot C(CH_3)_2\cdot CO\cdot C(CH_3)_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$(?). *B.* Beim Eintragen von Orthoameisensäureester in eine Lösung von Magnesium und α-Brom-isobuttersäureester in Äther und Erwärmen des Gemisches auf dem Wasserbad (SHDANOWITSCH, Ж. **42**, 1292; *C.* **1911** I, 638). — Riecht angenehm süßlich. Kp: 272—273°. — Gibt mit Vanillin und HCl Rotfärbung.

8. 2.5-Dioxo-3.4.4-trimethyl-hexan-carbonsäure-(3), γ-Oxo-α.β.β-trimethyl-α-acetyl-n-valeriansäure $C_{10}H_{16}O_4 = CH_3\cdot CO\cdot C(CH_3)_2\cdot C(CH_3)(CO\cdot CH_3)\cdot CO_2H$.

γ-Oximino-α.β.β-trimethyl-α-acetyl-n-valeriansäureäthylester, „Amylennitrolmethylacetessigester" $C_{12}H_{21}O_4N = CH_3\cdot C(:N\cdot OH)\cdot C(CH_3)_2\cdot C(CH_3)(CO\cdot CH_3)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus Amylennitrosat (Ergw. Bd. I, S. 196) und Natrium-methylacetessigester in Alkohol (WALLACH, *A.* **408**, 209). — F: 153°.

9. 2.5-Dioxo-4.4-dimethyl-3-äthyl-hexan-carbonsäure-(3), γ-Oxo-β.β-dimethyl-α-äthyl-α-acetyl-n-valeriansäure $C_{11}H_{18}O_4 = CH_3\cdot CO\cdot C(CH_3)_2\cdot C(C_2H_5)(CO\cdot CH_3)\cdot CO_2H$.

γ-Oximino-β.β-dimethyl-α-äthyl-α-acetyl-n-valeriansäureäthylester, „Amylennitroläthylacetessigester" $C_{13}H_{23}O_4N = CH_3\cdot C(:N\cdot OH)\cdot C(CH_3)_2\cdot C(C_2H_5)(CO\cdot CH_3)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus Natrium-äthylacetessigester und Amylennitrosat (Ergw. Bd. I, S. 196) in Alkohol (WALLACH, *A.* **408**, 210). — F: 163°.

10. γ-Oxo-β.β-dimethyl-α-propyl-α-acetyl-n-valeriansäure $C_{12}H_{20}O_4 = CH_3\cdot CO\cdot C(CH_3)_2\cdot C(CH_2\cdot CH_2\cdot CH_3)(CO\cdot CH_3)\cdot CO_2H$.

γ-Oximino-β.β-dimethyl-α-propyl-α-acetyl-n-valeriansäureäthylester, „Amylennitrolpropylacetessigester" $C_{14}H_{25}O_4N = CH_3\cdot C(:N\cdot OH)\cdot C(CH_3)_2\cdot C(CH_2\cdot CH_2\cdot CH_3)(CO\cdot CH_3)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus Natrium-propylacetessigester und Amylennitrosat (Ergw. Bd. I, S. 196) in Alkohol (WALLACH, *A.* **408**, 210). — F: 166°.

11. Oxocarbonsäuren $C_{18}H_{32}O_4$.

1. ***4.5-Dioxo-heptadecan-carbonsäure-(1), δ.ε-Dioxo-stearinsäure, δ.ε-Diketo-stearinsäure*** $C_{18}H_{32}O_4 = CH_3\cdot[CH_2]_{11}\cdot CO\cdot CO\cdot[CH_2]_3\cdot CO_2H$. *B.* Durch Oxydation von Heptadecin-(4)-carbonsäure-(1) mit rauchender Salpetersäure (POSTERNAK, *C. r.* **162**, 946). — F: 94°.

2. ***6.7-Dioxo-heptadecan-carbonsäure-(1), ζ.η-Dioxo-stearinsäure, ζ.η-Diketo-stearinsäure*** $C_{18}H_{32}O_4 = CH_3\cdot[CH_2]_9\cdot CO\cdot CO\cdot[CH_2]_5\cdot CO_2H$. *B.* Durch Oxydation von Heptadecin-(6)-carbonsäure-(1) mit rauchender Salpetersäure (POSTERNAK, *C. r.* **162**, 946). — Gelbe Blättchen. F: 86,5°.

3. ***8.9-Dioxo-heptadecan-carbonsäure-(1), ϑ.ι-Dioxo-stearinsäure, ϑ.ι-Diketo-stearinsäure, Stearoxylsäure*** $C_{18}H_{32}O_4 = CH_3\cdot[CH_2]_7\cdot CO\cdot CO\cdot[CH_2]_7\cdot CO_2H$ *(S. 761)*. Zerfällt beim Erhitzen mit 3%igem H_2O_2 quantitativ in Azelainsäure und Pelargonsäure (BÖESEKEN, LICHTENBELT, MILO, VAN MARLEN, *R.* **30**, 146). Umsetzung mit H_3PO_2: HOFFMANN-LA ROCHE & Co., D. R. P. 280411; *C.* **1915** I, 70; *Frdl.* **12**, 818.

b) Oxo-carbonsäure $C_nH_{2n-6}O_4$.

Mesityloxydoxalsäuren $C_8H_{10}O_4 = (CH_3)_2C:CH\cdot CO\cdot CH:C(OH)\cdot CO_2H$ und $(CH_3)_2C:CH\cdot CO\cdot CH_2\cdot CO\cdot CO_2H$ [1].

a) ***α-Form, α-Mesityloxydoxalsäure,*** wahrscheinlich ***1-Oxy-3-oxo-5-methyl-hexadien-(1.4)-carbonsäure-(1)*** $C_8H_{10}O_4 = (CH_3)_2C:CH\cdot CO\cdot CH:C(OH)\cdot CO_2H$.

Methylester $C_9H_{12}O_4 = (CH_3)_2C:CH\cdot CO\cdot CH:C(OH)\cdot CO_2\cdot CH_3$ *(S. 763)*. Bestimmung des Enolgehalts bezw. der Umwandlung in den β-Ester im Schmelzfluß und in verschiedenen Lösungsmitteln mit Hilfe von $FeCl_3$: KNORR, ROTHE, AVERBECK, *B.* **44**, 1142; K., SCHUBERT, *B.* **44**, 2776. Zur Bestimmung des Enol-Gehalts durch Bromtitration vgl. K. H. MEYER, *A.* **380**, 219. Der Methylester gibt mit Benzaldehyd bei Gegenwart von Piperidin die Verbindung $(CH_3)_2C:CH\cdot CO\cdot CH$——$CH\cdot C_6H_5$ (mit $CO\cdot CO\cdot O$ ringförmig verbunden) (Syst. No. 2495) vom Schmelzpunkt 160° (K. H. MEYER, *A.* **398**, 58). Gibt mit Nitrosodimethylanilin ein dunkelbraunes Kondensationsprodukt (M.).

b) ***β-Form, β-Mesityloxydoxalsäure*** $C_8H_{10}O_4$ *(S. 764)*. Umwandlung in α-Ester im Schmelzfluß und in verschiedenen Lösungsmitteln: KNORR, SCHUBERT, *B.* **44**, 2776. Reagiert nicht mit Brom in Alkohol (K. H. MEYER, *A.* **380**, 219). Reagiert nicht mit Benzaldehyd bei Gegenwart von Piperidin (M., *A.* **398**, 58).

---

[1]) Die Isomerie der α- und der β-Form der Mesityloxydoxalsäure und ihrer Derivate besteht nicht in einer Keto-Enol-Desmotropie; vielmehr ist — wie ursprünglich schon CLAISEN (*B.* **24**, 115; vgl. KERSTIENS, Dissertation [München 1890]) angenommen hatte, und wie nach dem Literatur-Schlußtermin des Ergänzungswerkes [1. I. 1920] DIECKMANN (*B.* **53**, 1772) von neuem nachweist — die α-Form, wie bisher angenommen, 1-Oxy-3-oxo-5-methyl-hexadien-(1.4)-carbonsäure-(1), die β-Form jedoch α:α-Dimethyl-α.β-dihydro-γ-pyron-α'-carbonsäure; diese Auffassung wird bestätigt von v. AUWERS, DIECKMANN (*B.* **56**, 1527), BORSCHE, THIELE (*B.* **56**, 2132), MORTON, ROGERS (*Soc.* **1926**, 714).

3. Oxo-carbonsäuren mit 5 Sauerstoffatomen.

a) Oxo-carbonsäuren $C_nH_{2n-4}O_5$.

1. Oxomalonsäure, Mesoxalsäure $C_3H_2O_5 = HO_2C\cdot CO\cdot CO_2H$ bezw. **Dioxymalonsäure** $C_3H_4O_6 = HO_2C\cdot C(OH)_2\cdot CO_2H$ *(S. 766)*. Über Vorkommen in einem Rübenzucker-Sirup vgl. v. LIPPMANN, *B.* **46**, 3862. — *B.* Mesoxalsäure entsteht anscheinend bei der Einw. von Natriumhypochlorit auf d-Tartramidsäure (WEERMAN, *R.* **37**, 51). Aus 5-Oxy-1.3-dimethyl-hydantoin-carborsäure-(5)-amid (Syst. No. 3703) bei der Einw. von Bariumhydroxyd (BILTZ, KREBS, *B.* **43**, 1598). Beim Erwärmen von Glycerin mit einer Lösung von Wismutnitrat (CAUSSE, *Bl.* [3] **11**, 694) entsteht nicht Mesoxalsäure, sondern Oxalsäure (EVANS, MONG, SINKS, *Am. Soc.* **39**, 1724). — Zur Darstellung aus Dibrommalonsäure (CONRAD, REINBACH, *B.* **35**, 1819) vgl. BEHREND, PRÜSSE, *A.* **416**, 239. — Mesoxalsäure wird in wäßr. Lösung durch Eisenalaun im Licht oxydiert (BENRATH, *J. pr.* [2] **96**, 198). — Die von CAUSSE (*Bl.* [3] **11**, 697) beschriebenen Salze $KC_3H_3O_6 + H_2O$, $OSbKC_3H_2O_6 + H_2O$ und BiC_3HO_6 sind Oxalate gewesen (E., M., S., *Am. Soc.* **39**, 1724). — $HO\cdot BiC_3O_5 + 2H_2O$ (E., M., S., *Am. Soc.* **39**, 1726).

Phenylhydrazon $C_9H_8O_4N_2$. F: 160—164° (Zers.) (BILTZ, KREBS, *B.* **43**, 1598).

Mesoxalsäurediäthylacetal, Diäthoxymalonsäure $C_7H_{12}O_6 = (C_2H_5\cdot O)_2C(CO_2H)_2$. *B.* Aus Diäthoxymalonsäurediäthylester durch Verseifung mit Barytwasser (VAN PROOYE, *R.* **34**, 330). — Nadeln (aus Benzol). F: 160° (Zers.). Leicht löslich in Wasser, Alkohol, Äther, schwer in Benzol, unlöslich in Petroläther. — $Ag_2C_7H_{10}O_6$. Pulver. Unlöslich in Wasser. — $BaC_7H_{10}O_6 + {}^1/_2H_2O$. Pulver. Wird bei 150° wasserfrei.

Diureidomalonsäure, Uroxansäure $C_5H_8O_6N_4 = (H_2N\cdot CO\cdot NH)_2C(CO_2H)_2$ *(S. 767)*. *B.* Aus Spiro-5.5-dihydantoin (Syst. No. 4171) beim Erwärmen mit Kalilauge (BILTZ, HEYN, *A.* **413**, 41). — $Na_2C_5H_6O_6N_4 + 8H_2O$. Hexagonale Tafeln (VENABLE, *Am. Soc.* **40**, 1111). Brechungsindices der Krystalle: V. — $K_2C_5H_6O_6N_4 + 3H_2O$. Rhombische Plättchen (aus Wasser) (B., H.). Zersetzt sich bei ca. 260°.

Mesoxalsäureoxim, Oximinomalonsäure, Isonitrosomalonsäure $C_3H_3O_5N = HO\cdot N{:}C(CO_2H)_2$ *(S. 767)*. *B.* Neben Oximinomalonsäure-monoamid bei der Verseifung des niedrigerschmelzenden Oximinomalonsäure-monoamidins (S. 270) mit Barytwasser (WIELAND, BAUMANN, *A.* **392**, 207). — Zersetzt sich bei 131°. — Liefert beim Kochen mit Phenylhydrazin in saurer Lösung Glyoxylsäurephenylhydrazon.

Mesoxalsäuredimethylester, Oxomalonsäuredimethylester $C_5H_6O_5 = OC(CO_2\cdot CH_3)_2$ und sein **Hydrat, Dioxymalonsäuredimethylester** $C_5H_8O_6 = (HO)_2C(CO_2\cdot CH_3)_2$ *(S. 768)*. *B.* Aus Tartronsäuredimethylester und Brom (FILIPPO, *R.* **29**, 121). Neben Dianilinomalonsäuredimethylester bei der Einw. von Wasser auf Phenyliminomalonsäuredimethylester sowie bei der Einw. von HgO auf Anilinomalonsäuredimethylester (CURTISS, SPENCER, *Am. Soc.* **33**, 990). — Beim Eintropfen einer Lösung von 1 Mol Anilin in trocknem Äther in 1 Mol Mesoxalsäuredimethylester entsteht Anilinotartronsäuredimethylester (C., SP., *Am. Soc.* **31**, 1057). Dioxymalonsäuredimethylester gibt beim Erwärmen mit 2 Mol Anilin auf dem Wasserbad Dianilinomalonsäuredimethylester (C., SP., *Am. Soc.* **33**, 990). Mesoxalsäuredimethylester liefert mit p-Toluidin in siedendem Eisessig 5-Methyl-dioxindol-carbonsäure-(3)-methylester $CH_3\cdot C_6H_3\left<\begin{matrix}C(OH)\cdot CO_2\cdot CH_3\\ \quad >CO\\ NH\end{matrix}\right.$; analog verläuft die Einw. auf as-m-Xylidin, α- und β-Naphthylamin, Methylanilin, Äthylanilin, Äthyl-β-naphthylamin und Tetrahydrochinolin (GUYOT, MARTINET, *C. r.* **156**, 1626; M., *A. ch.* [9] **11**, 29).

Mesoxalsäurediäthylester, Oxomalonsäurediäthylester $C_7H_{10}O_5 = OC(CO_2\cdot C_2H_5)_2$ und sein **Hydrat, Dioxymalonsäurediäthylester** $C_7H_{12}O_6 = (HO)_2C(CO_2\cdot C_2H_5)_2$ *(S. 769)*. *B.* Aus Tartronsäurediäthylester durch Einw. von Brom unter Erwärmen (FILIPPO, *R.* **29**, 122). — Über Darstellung von Oxomalonsäurediäthylester (und Dioxymalonsäurediäthylester) aus Malonester und Stickoxyden vgl. LEMAIRE, *R.* **29**, 24; A. MEYER, *Bl.* [4] **9**, 423; sowie Organic Syntheses **4** [New York 1925], S. 27. — Dioxymalonsäurediäthylester geht über P_2O_5 in Oxomalonsäurediäthylester über, der an der Luft unter Rückbildung von Dioxymalonsäurediäthylester Wasser aufnimmt (FILIPPO, *R.* **29**, 124). Zur Darstellung von reinem Oxomalonsäurediäthylester muß man Dioxymalonsäurediäthylester über P_2O_5 destillieren (CURTISS, STRACHAM, *Am. Soc.* **33**, 396). — Oxomalonsäurediäthylester erstarrt beim Abkühlen mit CO_2-Äther-Gemisch zu unterhalb —30° schmelzenden Krystallen; Kp_{31}: 117°; D_{20}^{20}: 1,119 (C., ST.). Zwei Präparate zeigten: Kp_{19}: 105—107°; $D_4^{15,6}$: 1,1419; $n_\alpha^{15,6}$: 1,41626;

$n_D^{15,6}$: 1,419; $n_\beta^{15,6}$: 1,42439 und $D_4^{13,1}$: 1,1338; $n_\alpha^{13,1}$: 1,41710; $n_D^{13,1}$: 1,419; $n_\beta^{13,1}$: 1,42521 (v. AUWERS, *B.* **51**, 1120). — Addition von HCl, HBr und Alkoholen an Oxomalonsäurediäthylester: C., ST., *Am. Soc.* **33**, 397; C., HILL, LEWIS, *Am. Soc.* **33**, 404. Oxomalonsäurediäthylester liefert mit Urethan Carbäthoxyaminotartronsäurediäthylester (C., ST.). Oxomalonsäurediäthylester und Dioxymalonsäurediäthylester liefern mit 1 Mol Harnstoff Ureidotartronsäurediäthylester (?) (C., ST.; VAN PROOYE, *R.* **34**, 327). Oxomalonsäurediäthylester liefert mit Thiodiglykolsäurediäthylester in Gegenwart von Natriumäthylat in Alkohol bei der Verseifung des Reaktionsproduktes mit 10%iger Natronlauge 4-Oxy-thiophen-tricarbonsäure-(2.3.5)-monoäthylester (HINSBERG, *B.* **45**, 2415). Reaktion mit aromatischen Aminen in Eisessiglösung s. oben beim Dimethylester.

Diacetoxymalonsäurediäthylester $C_{11}H_{16}O_8 = (CH_3 \cdot CO \cdot O)_2C(CO_2 \cdot C_2H_5)_2$ *(S. 771)*. *B.* Aus Dioxymalonsäurediäthylester durch Kochen mit Acetylchlorid oder mit Acetanhydrid und Natriumacetat auf dem Wasserbad (FILIPPO, *R.* **29**, 127). — Nadeln (aus Äther). F: 68°.

Carbäthoxyamino-tartronsäurediäthylester $C_{10}H_{17}O_7N = C_2H_5 \cdot O_2C \cdot NH \cdot C(OH)(CO_2 \cdot C_2H_5)_2$. *B.* Aus Oxomalonsäurediäthylester und Urethan (CURTISS, STRACHAM, *Am. Soc.* **33**, 399). — Krystalle (aus Petroläther + Äther). F: 32—33°. Leicht löslich in Alkohol, Äther, Benzol, schwer in Ligroin. — $Na_2C_{10}H_{15}O_7N$. *B.* Beim Auflösen von Natrium in einer absolut-ätherischen Lösung des Esters (C., ST.). Leicht löslich in Wasser und Alkohol, schwer in Äther, unlöslich in Benzol und Ligroin. Nimmt an der Luft CO_2 auf.

Ureidotartronsäurediäthylester $C_8H_{14}O_6N_2 = H_2N \cdot CO \cdot NH \cdot C(OH)(CO_2 \cdot C_2H_5)_2$(?). *B.* Durch Einw. von 1 Mol Harnstoff auf Oxomalonsäurediäthylester (CURTISS, STRACHAM, *Am. Soc.* **33**, 400) oder auf Dioxymalonsäurediäthylester in absol. Alkohol (VAN PROOYE, *R.* **34**, 327). — Krystalle. F: 132—133° (C., S.), 132° (v. P.). — Liefert mit 1 Mol Harnstoff in wenig absol. Alkohol eine Verbindung $C_7H_{12}O_6N_4$(?) [vielleicht $H_2N \cdot CO \cdot NH \cdot C(OH)(CO_2 \cdot C_2H_5) \cdot CO \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2$?] (Nadeln, F: 98—100°) (v. P.).

Mesoxalsäurediäthylesterhydrazon $C_7H_{12}O_4N_2 = H_2N \cdot N{:}C(CO_2 \cdot C_2H_5)_2$. *B.* Aus Dioxymalonsäurediäthylester und Hydrazin in wäßr. Lösung (NERESHEIMER, Diss. [München 1908], S. 48). Aus Diazomalonsäurediäthylester durch Reduktion mit H_2S (N., S. 45). — Blättchen oder Prismen (aus Benzol + Petroläther). F: 78°. Kp_{20}: 176°. Leicht löslich in Alkohol, Chloroform, Benzol, schwer in Äther, kaltem CS_2, sehr wenig in Petroläther; schwer löslich in kaltem, leicht in heißem Wasser. — Liefert bei der Oxydation mit HgO in warmem Wasser Diazomalonsäurediäthylester.

Diazomalonsäurediäthylester $C_7H_{10}O_4N_2 = N{:}N{:}C(CO_2 \cdot C_2H_5)_2$. *B.* Aus Diazomalonsäure-äthylester-chlorid und absol. Alkohol (STAUDINGER, BECKER, HIRZEL, *B.* **49**, 1983). Aus Aminomalonsäurediäthylester und $NaNO_2$ in essigsaurer Lösung (NERESHEIMER, Diss. [München 1908], S. 42). Aus Mesoxalsäurediäthylesterhydrazon durch Oxydation mit HgO in warmem Wasser (N.). — Blaßgelbe Flüssigkeit. Erstarrt bei Eiskühlung zu einer gelblichweißen Krystallmasse, die bei Zimmertemperatur wieder schmilzt (N.). Kp_{12}: 105°; kaum löslich in Wasser, mischbar mit organischen Lösungsmitteln (N.). — Geschwindigkeit der Zersetzung von in Cumol gelöstem Diazomalonsäurediäthylester beim Erwärmen auf 132° und in Gegenwart von Trichloressigsäure bei 100°: ST., GAULE, *B.* **49**, 1917. Gibt bei der Reduktion mit H_2S Mesoxalsäurediäthylesterhydrazon (N.).

Diazomalonsäure-äthylester-chlorid $C_5H_5O_3N_2Cl = C_2H_5 \cdot O_2C \cdot C({:}N{:}N) \cdot COCl$. *B.* Aus Diazoessigsäureäthylester und Phosgen in niedrig siedendem Petroläther im Rohr bei gewöhnlicher Temperatur (STAUDINGER, BECKER, HIRZEL, *B.* **49**, 1982). — Gelbes, dickes Öl. $Kp_{0,02}$: 63,5°.

Oxomalonsäure-monoureid, Alloxansäure $C_4H_4O_5N_2 = HO_2C \cdot CO \cdot CO \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2$ *(S. 772)*. Ist als 5-Oxy-hydantoin-carbonsäure-(5) $OC\langle{}^{NH \cdot C(OH) \cdot CO_2H}_{NH \cdot CO}$ (Syst. No. 3703) erkannt worden (BILTZ, HEYN, BERGIUS, *A.* **413**, 68).

Oximinomalonsäure-monoamid, Isonitrosomalonsäure-monoamid $C_3H_4O_4N_2 = HO_2C \cdot C({:}N \cdot OH) \cdot CO \cdot NH_2$ *(S. 772)*. *B.* Neben Oximinomalonsäure bei der Verseifung des niedrigerschmelzenden Oximino-malonsäure-monoamidins (S. 270) mit Barytwasser (WIELAND, BAUMANN, *A.* **392**, 207). — F: 137° (Zers.).

Diazomalonsäure-methylester-amid $C_4H_5O_3N_3 = H_2N \cdot CO \cdot C({:}N{:}N) \cdot CO_2 \cdot CH_3$. *B.* Aus dem 5-Oxy-1.2.3-triazol-carbonsäure-(4)-methylester (Syst. No. 3939) beim Erhitzen auf Schmelztemperatur (DIMROTH, *A.* **373**, 354). Geschwindigkeit der Bildung aus 5-Oxy-1.2.3-triazol-carbonsäure-(4)-methylester in Alkohol bei 60°: D. — Gelbliche Nadeln (aus Wasser). F: 150—151° (Zers.). Schwer löslich in kaltem Wasser, löslich in Alkohol, Benzol, Chloroform. — Geht in Natriumäthylatlösung in 5-Oxy-1.2.3-triazol-carbonsäure-(4)-methylester über; Gleichgewicht mit 5-Oxy-1.2.3-triazol-carbonsäure-(4)-methylester in alkoh. Lösung bei 60°: D.

Diäthoxymalonsäure-äthylester-amid $C_9H_{17}O_5N = (C_2H_5\cdot O)_2C(CO_2\cdot C_2H_5)\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Wurde bisweilen neben Diäthoxymalonsäurediamid bei der Einw. von flüssigem Ammoniak auf Diäthoxymalonsäurediäthylester erhalten (VAN PROOYE, *R.* **34**, 333). — Nadeln (aus Petroläther). F: 94—95°. Leicht löslich in Äther, Benzol, löslich in Wasser, Alkohol, sehr wenig löslich in Petroläther.

Diazomalonsäure - äthylester - amid $C_5H_7O_3N_3 = H_2N\cdot CO\cdot C(:N\colon N)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus Diazomalonsäurediäthylester und konz. Ammoniak (NEBESHEIMER, Diss. [München 1908], S. 52). Aus Diazomalonsäure-äthylester-chlorid und NH_3 in absol. Äther (STAUDINGER, BECKER, HIRZEL, *B.* **49**, 1983). Aus 5-Oxy-1.2.3-triazol-carbonsäure-(4)-äthylester (Syst. No. 3939) bei Schmelztemperatur (DIMROTH, *A.* **373**, 355). — Prismen (aus Alkohol). F: 142° (ST., B., H.), 143° (N.). Schwer löslich in kaltem, leicht in heißem Alkohol, sehr wenig in Wasser, ziemlich in Äther (N.). — Geht bei Einw. von Natriumäthylatlösung wieder in 5-Oxy-1.2.3-triazol-carbonsäure-(4)-äthylester über (D.).

Dioxymalonsäurediamid $C_3H_6O_4N_2 = (HO)_2C(CO\cdot NH_2)_2$ *(S. 773)*. *B.* Aus Dioxymalonsäurediäthylester und absolut-alkoholischem Ammoniak; zur Entfernung von überschüssigem Ammoniak behandelt man das Reaktionsprodukt mit methylalkoholischer Salzsäure (FILIPPO, *R.* **29**, 125). Nach den Angaben von PETRIEW (Ж. **10**, 76) konnte FILIPPO die Verbindung nicht erhalten. — Farblose, nicht hygroskopische Krystalle (aus Wasser). Rhombisch-bipyramidal. Zersetzt sich oberhalb 130° unter Braunfärbung.

Diäthoxymalonsäurediamid $C_7H_{14}O_4N_2 = (C_2H_5\cdot O)_2C(CO\cdot NH_2)_2$. *B.* Durch Einw. von wäßrigem oder flüssigem Ammoniak auf Diäthoxymalonsäurediäthylester (VAN PROOYE, *R.* **34**, 332). — Nadeln (aus Alkohol). F: 203—205°. Unlöslich in Äther, Petroläther, Benzol, löslich in Wasser und Alkohol. — Gibt mit Oxalylchlorid in siedendem Benzol 5.5-Diäthoxy-barbitursäure.

Diäthoxymalonyl-bis-acetamid $C_{11}H_{18}O_6N_2 = (C_2H_5\cdot O)_2C(CO\cdot NH\cdot CO\cdot CH_3)_2$. *B.* Durch Acetylieren von Diäthoxymalonsäurediamid (VAN PROOYE, *R.* **34**, 333). — Nadeln (aus Alkohol). F: 125—126°. Sehr leicht löslich in Wasser, Alkohol, Äther, löslich in warmem Petroläther und Benzol.

N.N′-Bis-carbäthoxy-diäthoxymalonsäurediamid $C_{13}H_{22}O_8N_2 = (C_2H_5\cdot O)_2C(CO\cdot NH\cdot CO_2\cdot C_2H_5)_2$. *B.* Durch Erwärmen der Natriumverbindung des Urethans mit Diäthoxymalonsäurediäthylester in äther. Lösung (VAN PROOYE, *R.* **34**, 338). — Krystalle (aus Benzol durch Petroläther). F: 114°. Sehr leicht löslich in Wasser, Alkohol, Äther, Benzol, Chloroform, unlöslich in Petroläther.

Diazomalonsäurediamid $C_3H_4O_2N_4 = N\colon N\colon C(CO\cdot NH_2)_2$. *B.* Aus 5-Oxy-1.2.3-triazol-carbonsäure-(4)-amid (Syst. No. 3939) durch mehrtägiges Kochen mit Alkohol (DIMROTH, *A.* **373**, 358); Geschwindigkeit dieser Reaktion bei 60°: D. Durch Einw. von salpetriger Säure auf Aminomalonsäurediamid (D., *A.* **373**, 360). — Gelbe Krystalle. F: 175°. Leicht löslich in Wasser, Eisessig, Alkohol, Aceton, unlöslich in Benzol und Äther. — Geht durch Einw. von Natriumäthylat in Alkohol wieder in 5-Oxy-1.2.3-triazol-carbonsäure-(4)-amid über; Gleichgewicht mit 5-Oxy-1.2.3-triazol-carbonsäure-(4)-amid in alkoh. Lösung bei 60°: D.

Oximinomalonsäure-mononitril, Isonitrosomalonsäure-mononitril, Oximinocyanessigsäure, Isonitroso-cyanessigsäure $C_3H_2O_3N_2 = NC\cdot C(:N\cdot OH)\cdot CO_2H$ *(S. 774)*. *B.* Aus dem Ammoniumsalz des Nitrocyanessigsäureäthylesters durch Einw. von Natriumamalgam (ULPIANI, *G.* **42** I, 221). Aus syn-Isonitroso-cyan-acethydroxamsäure in Wasser und Natriumnitrit (U., *G.* **46** I, 20). Bei der Einw. von salpetriger Säure auf β-Fulminursäure $\begin{matrix}HO_2C\cdot C\text{——}CH \\ \quad\;\, N\cdot O\cdot N\end{matrix}\!\!>\!NH$ (Syst. No. 4674) (U., *G.* **42** I, 382). — $NH_4C_3HO_3N_2 + H_2O$. Gelbe, rechteckige Krystalle (U., *G.* **42** I, 382). — $Na_2C_3O_3N_2 + 3H_2O$. Haarförmig (U., *G.* **42** I, 222). — $AgC_3HO_3N_2$. Weißer Niederschlag (U., *G.* **46** I, 21).

Oximinomalonsäure-methylester-nitril, Isonitroso-cyanessigsäure-methylester $C_4H_4O_3N_2 = NC\cdot C(:N\cdot OH)\cdot CO_2\cdot CH_3$ *(S. 774)*. Liefert bei der Oxydation mit $KMnO_4$ in Wasser Nitrocyanessigsäuremethylester (DARAPSKY, HILLERS, *J. pr.* [2] **92**, 323). — Hydrazinsalz $N_2H_4 + C_4H_4O_3N_2$. Gelbe Krystalle. Sintert bei 78°, zersetzt sich bei ca. 100°; sehr leicht löslich in Wasser, sehr schwer in kaltem absolutem Alkohol, unlöslich in Äther (D., H., *J. pr.* [2] **92**, 316).

Oximinomalonsäure-ureid-nitril, [Isonitrosocyanacetyl]-harnstoff $C_4H_4O_3N_4 = NC\cdot C(:N\cdot OH)\cdot CO\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$ *(S. 776)*. *B.* {Aus Cyanacetylharnstoff .... (CONRAD, SCHULZE, *B.* **42**, 740}; MERCK, D. R. P. 227390; *C.* **1910** II, 1422; *Frdl.* **10**, 1177). — Geht bei Einw. von 30%iger Natronlauge in 2.4-Dioxo-6-imino-5-oximino-hexahydropyrimidin (Syst. No. 3627) über (M.).

[Äthyl-isonitro]-malonsäure-amid-nitril, Äthyläther des aci-Nitro-cyanacetamids, Fulminursäureäthyläther $C_5H_7O_3N_3 = NC\cdot C(:NO\cdot O\cdot C_2H_5)\cdot CO\cdot NH_2$ *(S. 776)*. Ultraviolettes Absorptionsspektrum in wäßr. Lösung: HANTZSCH, VOIGT, *B.* **45**, 113.

Oxomalonsäuredinitril, „Kohlenstoffoxycyanid" (?) C_3ON_2 = NC·CO·CN (?) s. Ergw. Bd. II, S. 239.

Oximinomalonsäure-monoamidin, Isonitrosomalonsäure-monoamidin $C_3H_5O_3N_3$ = $HO_2C·C(:N·OH)·C(:NH)·NH_2$.

a) Höherschmelzende Form. Zur Konstitution vgl. ULPIANI, *G.* **46** I, 34. — *B.* Durch Einw. von Natriumnitrit auf syn-Oximinomalon-amidin-hydroxamsäure in Wasser, neben der niedrigerschmelzenden Form (WIELAND, BAUMANN, *A.* **392**, 209; ULPIANI, *G.* **46** I, 32). Aus der niedrigerschmelzenden Form durch Erwärmen mit Salzsäure (U.). — Mikroskopische Krystalle. Zersetzt sich bei 283° (W., B.); verkohlt gegen 300°, ohne zu schmelzen (U.). Sehr wenig löslich in Wasser, löslich in Salzsäure (W., B.; U.) und in verd. Ammoniak (U.); löst sich in Alkalien mit gelber Farbe (W., B.). — Gibt nach WIELAND, BAUMANN mit $FeSO_4$ und Natriumacetat eine violette, mit $FeCl_3$ keine Färbung, nach ULPIANI mit $FeSO_4$ und Natriumacetat eine blaue, mit $FeCl_3$ eine hellgelbe Färbung.

b) Niedrigerschmelzende Form. Zur Konstitution vgl. ULPIANI, *G.* **46** I, 34. — *B.* Durch Einw. von salpetriger Säure auf die syn- oder anti-Form der Oximinomalon-amidin-hydroxamsäure (ULPIANI, *G.* **46** I, 31; vgl. WIELAND, BAUMANN, *A.* **392**, 206). — Nadeln mit $^1/_2 H_2O$ (aus Wasser). F: 215° (Zers.) (W., B.); verkohlt oberhalb 200° (U.). Unlöslich in organischen Lösungsmitteln, schwer löslich in kaltem, leicht in siedendem Wasser (U.). Löst sich mit gelber Farbe in Natronlauge (W., B.) und in Ammoniak (U.); ziemlich löslich in verd. Salzsäure (U.). — Geht beim Erwärmen mit Salzsäure in die höherschmelzende Form über (U.). Liefert beim Kochen mit Barytwasser Isonitrosomalonsäure und Isonitrosomalonsäuremonoamid (W., B.). Gibt nach WIELAND, BAUMANN mit $FeCl_3$ eine braune, nach ULPIANI mit $FeCl_3$ eine schwach gelbe, mit $FeSO_4$ und Alkali eine blaue Färbung.

Oximinomalon-monohydroxamsäure, Isonitrosomalon-monohydroxamsäure $C_3H_4O_5N_2$ = $HO_2C·C(:N·OH)·CO·NH·OH$ *(S. 776)*. Das Kaliumsalz ist die von NEF (*A.* **280**, 325) durch Einw. von konz. Kalilauge auf Isonitroso-cyan-acethydroxamsäure erhaltene und als Kaliumsalz der Oxyfurazancarbonsäure $\begin{matrix} HO_2C·C——CO \\ N·O·NH \end{matrix}$ (Syst. No. 4602) aufgefaßte Verbindung (ULPIANI, *G.* **42** I, 509; vgl. WIELAND in AHRENS-HERZsche Sammlung chem. u. chem.-techn. Vorträge XIV [Stuttgart 1909], S. 454). — *B.* Aus Metafulminursäure (Syst. No. 4298) durch Einw. von konz. Kalilauge auf dem Wasserbade (U.). Aus amphi-Isonitroso-cyan-acethydroxamsäure bei Einw. von verd. Salzsäure (WIELAND, BAUMANN, *A.* **392**, 213). — $KC_3H_3O_5N_2$. Krystalle (U.; vgl. NEF, *A.* **280**, 325).

Oximinomalon-hydroxamsäure-nitril, Isonitrosomalon-hydroxamsäure-nitril, Isonitroso-cyan-acethydroxamsäure $C_3H_3O_3N_3$ = NC·C(:N·OH)·CO·NH·OH *(S. 776)*.

a) ***syn-Form*** $C_3H_3O_3N_3$ = $\begin{matrix} NC·C——C·OH \\ N·OH \quad HO·N \end{matrix}$. Entspricht der im *Hptw.* aufgeführten Verbindung; zur Konfiguration vgl. ULPIANI, *G.* **46** I, 45. Die Angaben von NEF (*A.* **280**, 321) und WIELAND, HESS (*B.* **42**, 1357) beziehen sich wahrscheinlich auf Präparate, die teilweise in Isofulminursäure übergegangen sind (U., *G.* **46** I, 7, 9). — *B.* Neben Metafulminursäure und einer Verbindung $(CHON)_x$ (Ergw. Bd. II, S. 258) bei der Polymerisation von Knallsäure in äther. Lösung (U., *G.* **46** I, 15). Aus Metafulminursäure beim Aufbewahren in Substanz oder in Lösung oder durch Lösen in siedendem Aceton und Fällen mit Chloroform (U., *G.* **46** I, 7, 18). {Die Salze entstehen ..... WIELAND, HESS, *B.* **42**, 1358; vgl. SCHOLVIEN, *J. pr.* [2] **32**, 467}; U., *G.* **46** I, 25). — Blättchen mit $3H_2O$ (aus Wasser). Erweicht gegen 45° und ist bei ca. 80° vollständig geschmolzen. Verliert im Vakuum $2^1/_2 H_2O$ und schmilzt dann bei 105° (Zers.). Schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in Wasser von 40° und in Alkohol, schwer in Äther, Chloroform und Benzol (U., *G.* **46** I, 18). — Ist bei Abwesenheit von Wasser beständig; geht beim Aufbewahren ohne besondere Vorsichtsmaßnahmen in Isofulminursäure (Syst. No. 4602) über (U., *G.* **46** I, 22). Beim Erwärmen der $^1/_2 H_2O$ enthaltenden Säure auf ca. 70° entsteht 4-Nitro-5-amino-isoxazol (Syst. No. 4272) (U., *G.* **46** I, 24). Beim Kochen mit Wasser entsteht ein sirupöses Produkt (U., *G.* **46** I, 24). In wäßr. Lösung gehen die Natriumsalze in die Natriumsalze des amphi-Oximinomalon-hydroxamsäure-nitrils (S. 271), die Ammoniumsalze in amphi-Oximinomalon-amidin-hydroxamsäure über (U., *G.* **46** I, 26, 41). In konzentriert-ammoniakalischer Lösung wandelt sich das Diammoniumsalz in anti-Oximinomalon-amidin-hydroxamsäure (S. 271) um (U., *G.* **46** I, 29; vgl. WIELAND, BAUMANN, *A.* **392**, 208). Zur Einw. von stark überschüssigem Ammoniak (NEF, *A.* **280**, 323) vgl. U., *G.* **42** I, 506. Einw. von salpetriger Säure liefert Isonitrosocyanessigsäure (U., *G.* **46** I, 20). Beim Erhitzen mit konz. Kalilauge entsteht nicht oxyfurazancarbonsaures Kalium (NEF, *A.* **280**, 325), sondern das Kaliumsalz der Oximinomalon-monohydroxamsäure (s. o.) (U., *G.* **42** I, 509). Acetanhydrid liefert bei gewöhnlicher Temperatur die Monoacetylverbindung, beim Kochen die Triacetylverbindung (U., *G.* **46** I, 19). Die in der wäßr. Lösung mit $FeCl_3$ entstehende rotviolette Färbung bleibt bei Zusatz

einiger Tropfen verd. Salzsäure erhalten (Unterschied von Metafulminursäure) (U., *G.* **46** I, 19). — $NH_4C_3H_2O_3N_3$. Gelbliche Nadeln (aus Alkohol). F: 115° (Zers.) (U., *G.* **46** I, 25). — $(NH_4)_2C_3HO_3N_3$. Krystalle. F: 125° (Zers.) (U., *G.* **46** I, 26). — $NaC_3H_2O_3N_3$. Hellgelb (U., *G.* **46** I, 40). — $Na_2C_3HO_3N_3 + 3H_2O$. Gelb, amorph (U., *G.* **46** I, 43).

Monoacetylverbindung $C_5H_5O_4N_3 = C_3H_2O_3N_3(CO \cdot CH_3)$. *B.* Aus syn-Isonitroso-cyan-acethydroxamsäure und Essigsäureanhydrid bei gewöhnlicher Temperatur (Ulpiani, *G.* **46** I, 19). — Tafeln mit 1 H_2O (aus Wasser oder Äther). F: ca. 99°. Schwer löslich in kaltem Wasser, ziemlich schwer in Äther, leicht in Alkohol, unlöslich in Chloroform. — Liefert beim Kochen mit verd. Salzsäure syn-Isonitroso-cyan-acethydroxamsäure zurück. $FeCl_3$ gibt intensive Violettfärbung.

Triacetylverbindung $C_9H_9O_6N_3 = NC \cdot C(:N \cdot O \cdot CO \cdot CH_3) \cdot C(:N \cdot O \cdot CO \cdot CH_3) \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Aus syn-Isonitroso-cyan-acethydroxamsäure beim Kochen mit Essigsäureanhydrid (Ulpiani, *G.* **46** I, 20). — Krystalle (aus Äther). F: 55—57°. — Liefert beim Kochen mit verd. Salzsäure syn-Isonitroso-cyan-acethydroxamsäure zurück. Die wäßrig-alkoholische Lösung gibt mit $FeCl_3$ nach einiger Zeit Violettfärbung.

b) ***amphi-Form*** $C_3H_3O_3N_3 = \begin{array}{c} NC \cdot C \text{———} C \cdot OH \\ \Vert \quad\quad \Vert \\ N \cdot OH \quad N \cdot OH \end{array}$. Zur Konstitution und Konfiguration vgl. Ulpiani, *G.* **46** I, 45. — *B.* Durch Ansäuern der aus Metafulminursäure und Sodalösung bei 60—70° entstehenden dunkelroten Lösung mit Salzsäure (Wieland, Baumann, *A.* **392**, 212). Das Mononatriumsalz bezw. Dinatriumsalz entsteht aus dem Mono- bezw. Dinatriumsalz der syn-Form bei mehrstündiger Einwirkung von Wasser (Ulpiani, *G.* **46** I, 41, 45). — Orangegelbes krystallinisches Pulver. Zersetzt sich bei 143° (W., B.). Schwer löslich in allen Lösungsmitteln (W., B.; U.). — Die freie Säure geht bei Berührung mit Wasser in ein sirupöses Produkt über (U., *G.* **46** I, 42). Liefert mit verd. Salzsäure Isonitrosomalon-monohydroxamsäure (W., B.). Gibt mit verd. Ammoniak amphi-Isonitrosomalon-amidin-hydroxamsäure, mit konz. Ammoniak anti-Isonitrosomalon-amidin-hydroxamsäure (U., *G.* **46** I, 47; vgl. W., B., *A.* **392**, 212). Gibt mit Natriumnitrit eine Verbindung $C_2H_2ON_2 + H_2O$ oder $C_4H_4O_2N_4$ (Krystalle; schmilzt nicht bis 270°; unlöslich in organischen Lösungsmitteln; löst sich in Wasser mit neutraler Reaktion) (U., *G.* **46** I, 47). — $NaC_3H_2O_3N_3 + 1^1/_2H_2O$. Rotes Pulver (U., *G.* **46** I, 41). Unlöslich in organischen Flüssigkeiten, ziemlich löslich in kaltem Wasser. Geht bei 24-stdg. Einw. von Wasser in ein schwarzes, lackartiges Salz gleicher Zusammensetzung über, dessen wäßr. Lösung mit Salzsäure eine grüne Färbung gibt. — $Na_2C_3HO_3N_3 + 2H_2O$. Feuriggelbe Tafeln (aus Wasser) (U., *G.* **46** I, 44). Schwer löslich in kaltem Wasser. In festem Zustande beständig. Geht in wäßr. Lösung in einigen Tagen in isofulminursaures Natrium über.

Oximinomalonamidinhydroxamsäure, Isonitrosomalon-amidin-hydroxamsäure $C_3H_6O_3N_4 = H_2N \cdot C(:NH) \cdot C(:N \cdot OH) \cdot CO \cdot NH \cdot OH$.

a) syn-Form $\begin{array}{c} H_2N \cdot C(:NH) \cdot C \text{————} C \cdot OH \\ \Vert \quad\quad \Vert \\ N \cdot OH \quad HO \cdot N \end{array}$. Zur Konfiguration vgl. Ulpiani, *G.* **46** I, 29. — *B.* Die Salze entstehen durch Einw. von Mineralsäuren auf die amphi-Form (U., *G.* **46** I, 28). — Die freie Base fällt aus den Lösungen der Salze als gelber Niederschlag, der sich freiwillig in die amphi-Form umlagert. Die Salze liefern mit $NaNO_2$ die beiden Formen des Oximinomalonsäure-monoamidins. — $C_3H_6O_3N_4 + HNO_3$. Krystalle (aus Wasser). F: 119° bis 120°; ziemlich löslich in Alkohol, unlöslich in organischen Lösungsmitteln. Die wäßr. Lösung gibt mit $FeCl_3$ eine blutrote Färbung. — Sulfat. Nadeln (aus Wasser durch Alkohol). F: 153° (Zers.). Leicht löslich in Wasser, sehr wenig in Alkohol.

b) amphi-Form $\begin{array}{c} H_2N \cdot C(:NH) \cdot C \text{———} C \cdot OH \\ \Vert \quad\quad \Vert \\ HO \cdot N \quad HO \cdot N \end{array}$. Zur Konfiguration vgl. Ulpiani, *G.* **46** I, 29. — *B.* Aus der syn-Form durch freiwillige Isomerisierung (U., *G.* **46** I, 28, 29). Durch Einw. von Ammoniak auf syn- oder amphi-Isonitroso-cyan-acethydroxamsäure (Wieland, Baumann, *A.* **392**, 208; U., *G.* **46** I, 26, 47). Neben anderen Verbindungen bei der Einw. von Ammoniak auf Formylchloridoxim in Äther (W., B., *A.* **392**, 202). — Nadeln. F: 177° (Zers.) (W., B.); verkohlt zwischen 170° und 185° (U.). Sehr wenig löslich in Wasser (gelb), löslich in Mineralsäuren und starker Essigsäure (farblos) und in Alkalien (gelb) (W., B.). — Gibt mit Mineralsäuren die Salze der syn-Form (U.). Liefert beim Kochen mit Wasser NH_3 und eine in Nadeln krystallisierende Substanz (U.). Gibt mit $FeCl_3$ bei hinreichender Verdünnung eine blauviolette, allmählich in olivgrün übergehende Färbung; reduziert ammoniakalische Silberlösung bei längerem Erwärmen (W., B.). — Das Silbersalz ist intensiv gelb (W., B.).

c) anti-Form $\begin{array}{c} H_2N \cdot C(:NH) \cdot C \text{—} C \cdot OH \\ \Vert \quad\quad \Vert \\ HO \cdot N \quad N \cdot OH \end{array}$. Konstitution und Konfiguration nach Ulpiani, *G.* **46** I, 35; nach Priv.-Mitt. von Wieland ist die von Wieland, Baumann (*A.* **392**, 203)

gegebene Formulierung als Isonitrosomalon-amid-amidoxim $C_3H_6O_3N_4$ = $H_2N \cdot CO \cdot C(:N \cdot OH) \cdot C(:N \cdot OH) \cdot NH_2$ als ebenso wahrscheinlich zu betrachten. — *B.* Durch Einw. von konz. Ammoniak auf syn- oder amphi-Isonitroso-cyan-acethydroxamsäure (U., *G.* **46** I, 29, 48). Neben anderen Verbindungen bei der Einw. von Ammoniak auf eine äther. Lösung von Formylchloridoxim (W., B., *A.* **392**, 205). — Gelbe Nadeln. Zersetzt sich bei 170° (W., B.). Unlöslich in organischen Lösungsmitteln (W., B.); ziemlich löslich in siedendem Wasser (W., B.; U.) unter teilweiser Zersetzung in NH_3 und HCN (W., B.); schwer löslich in siedendem Alkohol, sonst unlöslich (U.). Gibt mit Säuren farblose, mit Alkalien goldgelbe Lösungen (W., B.); leicht löslich in konz. Ammoniak (U.). Wird aus den Lösungen der Salze durch Ammoniak unverändert gefällt (U.). — Reduziert Silbersalze beim Erwärmen (W., B.; U.). Liefert mit salpetriger Säure die niedrigerschmelzende Form des Isonitrosomalonsäure-monoamidins (W., B.; U.). Gibt mit $FeCl_3$ eine rotviolette (U.) bezw. eine braunrote, gegen Salzsäure beständige Färbung (W., B.). — $C_3H_6O_3N_4 + HNO_3$. Nadeln oder Tafeln. F: 120° (U.). — Sulfat. Würfelförmige Krystalle (aus Wasser). F: 145° (Zers.).

Isonitrosoacetessigsäureverbindung des Isonitrosomalonsäure-monohydrazids $C_7H_8O_7N_4$ = $HO_2C \cdot C(:N \cdot OH) \cdot CO \cdot NH \cdot N:C(CH_3) \cdot C(:N \cdot OH) \cdot CO_2H$. *B.* Durch Einw. von Stickoxyden auf das Bis-[isonitrosoacetessigester]-derivat des Malonsäuredihydrazids (S. 259) in Eisessig oder Chloroform (BÜLOW, BOZENHARDT, *B.* **43**, 558). — Nadeln (aus Chloroform + Ligroin). F: 129°. Leicht löslich in Alkohol, schwerer in Eisessig, wenig in Äther, Benzol, Chloroform, unlöslich in Ligroin und Wasser. Löst sich in Alkalien mit gelber Farbe. — Verpufft beim Erhitzen. Spaltung durch Ammoniak und durch Phenylhydrazin: Bü., Bo. — $(NH_4)_2C_7H_6O_7N_4$. Gelb, amorph. F: 108—109°.

Oximinomalonsäure - nitril - hydrazid, Isonitrosocyanessigsäurehydrazid $C_3H_4O_2N_4$ = $NC \cdot C(:N \cdot OH) \cdot CO \cdot NH \cdot NH_2$. *B.* Aus Isonitrosocyanessigsäuremethylester und Hydrazinhydrat in absol. Alkohol (DARAPSKY, HILLERS, *J. pr.* [2] **92**, 317). — Bräunliche Blättchen (aus Alkohol). F: 166° (Zers.). — $C_3H_4O_2N_4 + HCl$. Hellgelbe Krystalle. Färbt sich beim Erhitzen erst rot, dann dunkel und zersetzt sich plötzlich bei 204°. Sehr leicht löslich in kaltem Wasser und Alkohol, fast unlöslich in Äther. — Hydrazinsalz $N_2H_4 + C_3H_4O_2N_4$. Gelbe Nadeln (aus verd. Alkohol). Zersetzt sich bei 135°. — $AgC_3H_3O_2N_4$. Braun. Wird durch warmes Wasser zersetzt.

Acetonverbindung $C_6H_8O_2N_4$ = $NC \cdot C(:N \cdot OH) \cdot CO \cdot NH \cdot N:C(CH_3)_2$. Gelbe Krystalle (aus Alkohol oder Aceton). F: 205° (DARAPSKY, HILLERS, *J. pr.* [2] **92**, 320).

Oximinomalonsäure-nitril-azid, Isonitrosocyanessigsäureazid $C_3HO_2N_5$ = $NC \cdot C(:N \cdot OH) \cdot CO \cdot N_3$. *B.* Aus dem Hydrazinsalz des Isonitrosocyanessigsäurehydrazids durch Einw. von salpetriger Säure (DARAPSKY, HILLERS, *J. pr.* [2] **92**, 321). — Gelbliche Krystalle. Leicht löslich in Äther, Alkohol und Aceton. Explodiert beim Erhitzen. — Gibt mit siedendem absolutem Alkohol [Isonitroso-cyan-methyl]-urethan $NC \cdot C(:N \cdot OH) \cdot NH \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$, mit Anilin in äther. Lösung Isonitroso-cyanessigsäureanilid.

2. Oxocarbonsäuren $C_4H_4O_5$.

1. ***1-Oxo-äthan-dicarbonsäure-(1.2), Oxobernsteinsäure, Oxalessigsäure*** $C_4H_4O_5$ = $HO_2C \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CO_2H$ bezw. ***1-Oxy-äthen-dicarbonsäuren-(1.2), Oxymaleinsäure*** und ***Oxyfumarsäure*** $C_4H_4O_5$ = $HO_2C \cdot CH:C(OH) \cdot CO_2H$ *(S. 777)*. Nach den Ergebnissen der Bromtitration sind Oxyfumarsäure und Oxymaleinsäure im festen Zustand völlig, in alkoh. Lösung zu ca. 60%, in wäßr. Lösung zu ca. 20% enolisiert (K. H. MEYER, *B.* **45**, 2861). Nach den Ergebnissen der opt. Absorption ist Oxymaleinsäure in äther. Lösung völlig, in alkoholischer zu 63%, in Wasser zu 3% enolisiert und liegt in verd. Salzsäure fast völlig als Keton vor (HANTZSCH, *B.* **48**, 1415). — *B.* In geringer Menge bei der Verseifung von Oximinobernsteinsäurediäthylester mit 3 n-Natronlauge ohne Kühlung (J. SCHMIDT, DIETERLE, *A.* **377**, 44). — Oxyfumarsäure liefert bei der Einw. von Brom in alkal. Lösung Dioxymaleinsäure, bei der Einw. von Brom in Äther ein sirupöses Produkt, das im Laufe einiger Stunden HBr entwickelt und erhebliche Mengen Oxyfumarsäure abscheidet; durch Einw. von Brom in Eisessig und Behandlung des Reaktionsproduktes mit siedendem Acetylchlorid entsteht Bromoxalessigsäureanhydrid (Syst. No. 2490) (FENTON, WILKS, *Soc.* **101**, 1571). Bromtitration von Oxyfumarsäure und Oxymaleinsäure: K. H. MEYER, *B.* **45**, 2861. Beim Kochen von Oxyfumarsäure mit Eisessig und Acetylchlorid entsteht Acetoxymaleinsäureanhydrid (Syst. No. 2529) (F., W.). — Oxymaleinsäure wird durch Hefen und Hefepräparate unter Bildung von Acetaldehyd und CO_2 vergoren (NEUBERG, TIR, *Bio. Z.* **32**, 330; N., KARCZAG, *Bio. Z.* **36**, 72; N., KERB, *Bio. Z.* **47**, 411; N., ROSENTHAL, *Bio. Z.* **61**, 177); ebenso verhält sich Oxyfumarsäure (P. MAYER, *Bio. Z.* **50**, 284). Oxymaleinsäure gibt bei der Einw. von Fäulnisbakterien Essigsäure, Ameisensäure, CO_2 und Wasserstoff (N., *Bio. Z.* **67**, 100). Spaltung von Oxymaleinsäure durch tierische Organe unter CO_2-Entwicklung: M., *Bio. Z.* **62**, 464. — Zur Konstitution der Salze vgl. K. H. MEYER, *B.* **45**,

2861; HANTZSCH, *B.* **48**, 1416. — $Ba_3(C_4HO_5)_2$. Schwer löslich in Essigsäure, leicht in Salzsäure; gibt an Wasser Bariumhydroxyd ab (H., *B.* **48**, 1416).

Oxalessigsäureoxim, Oximinobernsteinsäure, Isonitrosobernsteinsäure $C_4H_5O_5N$ $= HO_2C\cdot CH_2\cdot C(:N\cdot OH)\cdot CO_2H$. Hochschmelzende Form *(S. 779)*. *B.* Bei der Verseifung von Oximinobernsteinsäurediäthylester mit 3n-Natronlauge unter Kühlung (J. SCHMIDT, DIETERLE, *A.* **377**, 43). — F: 126° (Zers.).

Oxalessigsäuredimethylester $C_6H_8O_5 = CH_3\cdot O_2C\cdot CH_2\cdot CO\cdot CO_2\cdot CH_3$ bezw. $CH_3\cdot O_2C\cdot CH:C(OH)\cdot CO_2\cdot CH_3$ *(S. 780)*. Ist nach den Ergebnissen der Bromtitration in festem Zustand reines Enol, in absol. Alkohol zu 22—23% enolisiert (K. H. MEYER, *B.* **45**, 2860). Nach den Ergebnissen der opt. Absorption ist Oxalessigsäuredimethylester in Petroläther und Äther fast vollständig, in Alkohol zu 39%, in Methanol zu 4,5%, in verd. Salzsäure überhaupt nicht enolisiert (HANTZSCH, *B.* **45**, 1411). — Die bei 85—87° schmelzende Modifikation von MICHAEL (*B.* **39**, 206) konnte von HANTZSCH (*B.* **48**, 1419) und von MICHAEL (zit. bei HANTZSCH, *B.* **48**, 1419) nicht wieder erhalten werden; vgl. dazu DIECKMANN (*B.* **49**, 2216), nach dessen Beobachtungen reiner Oxalessigsäuredimethylester in Schmelzröhrchen aus gewöhnlichem Glas bei ca. 77°, in Schmelzröhrchen aus Jenaer Glas bei 87—90° schmilzt. Ist in alkalifreiem Zustande in Gefäßen aus Jenaer Glas unverändert haltbar (D., *B.* **49**, 2217).

Diazobernsteinsäuredimethylester $C_6H_8O_4N_2 = CH_3\cdot O_2C\cdot CH_2\cdot C(:N:N)\cdot CO_2\cdot CH_3$[1]. *B.* Aus dem Hydrochlorid des Asparaginsäuredimethylesters und $NaNO_2$ in Wasser (DARAPSKY, *B.* **43**, 1108). — Dunkelgelbes Öl. — Geht bei mehrtägigem Erhitzen auf dem Wasserbad in den Tetramethylester der Pyrazolin-tricarbonsäure-(3.4.5)-essigsäure-(5) über (D., *B.* **43**, 1110; vgl. CURTIUS, KOCH, *B.* **18**, 1301; C., JAY, *J. pr.* [2] **39**, 54, 133), der auch aus Diazobernsteinsäuredimethylester und Fumarsäuredimethylester bei 60° entsteht (D.). Gibt beim Kochen mit Wasser Fumarsäuredimethylester (C., K., *B.* **18**, 1296; *J. pr.* [2] **38**, 477).

Oxalessigsäure-monoäthylester-oxim, Oximinobernsteinsäuremonoäthylester, Isonitrosobernsteinsäuremonoäthylester $C_6H_9O_5N = HO_2C\cdot CH_2\cdot C(:N\cdot OH)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. Hochschmelzende Form *(S. 780)*. *B.* In geringer Menge bei der Verseifung von Oximinobernsteinsäurediäthylester mit 3n-NaOH unter Kühlung (J. SCHMIDT, DIETERLE, *A.* **377**, 43). Neben Oximinobernsteinsäurediäthylester bei der Einw. von Stickoxyden auf Benzoylbernsteinsäurediäthylester (SCH., D., *A.* **377**, 67). — F: 110° (Zers.).

Oxalessigsäurediäthylester, Oxalessigester $C_8H_{12}O_5 = C_2H_5\cdot O_2C\cdot CH_2\cdot CO\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ bezw. $C_2H_5\cdot O_2C\cdot CH:C(OH)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ *(S. 782)*. Über das Keto-Enol-Gleichgewicht vgl. K. H. MEYER, *B.* **45**, 2860; HANTZSCH, *B.* **48**, 1411; SCHEIBER, HEROLD, *A.* **405**, 316. — Oxalessigester ist nur in kleinen Mengen unzersetzt destillierbar. Zur Reindarstellung führt man Oxalessigester durch Behandlung der äther. Lösung mit konz. K_2CO_3-Lösung in das Kaliumsalz über und säuert dieses an; Oxalessigester wird am besten in Form des Kaliumsalzes aufbewahrt (GAULT, *C. r.* **158**, 712). — D_4^{20}: 1,130—1,132 (v. AUWERS, AUFFENBERG, *B.* **51**, 1104). Ultraviolette Absorption von Oxalessigester in Alkohol und von Natriumoxalessigester in Chloroform und in Sodalösung: H., *B.* **48**, 1411, 1413. — Der Übergang von Oxalessigester in Oxalcitronensäurelactonester (WISLICENUS, BECKH, *A.* **295**, 341, 354; MICHAEL, *B.* **39**, 207; MI., SMITH, *A.* **363**, 48) erfolgt auch beim Aufbewahren (je nach Reinheit rascher oder langsamer), bei mehrstündigem Erhitzen auf 150°, bei der Einw. von verd. K_2CO_3- und $KHCO_3$-Lösungen (G., *C. r.* **158**, 712) und bei der Einw. von Natriumäthylat (WI., B., *A.* **295**, 349; vgl. G., *C. r.* **153**, 110). Oxalessigester wird durch Ozon restlos in ein Ozonid übergeführt, das bei der Spaltung mit Wasser in Oxalsäure, Glyoxylsäureäthylester und geringe Mengen CO_2 zerfällt (SCHEIBER, HEROLD, *A.* **405**, 316). Oxalessigester gibt mit p-Kresol in Gegenwart von konz. Schwefelsäure 6-Methyl-cumarin-carbonsäure-(4)-äthylester (DEY, *Soc.* **107**, 1644); reagiert analog mit α-Naphthol (BARTSCH, *B.* **36**, 1968) und β-Naphthol (DEY). Liefert mit Oxyharnstoff in wäßr. Alkohol geringe Mengen einer Verbindung $C_{18}H_{28}O_{12}N_4$ (Prismen; F: 77°) und einer Verbindung $C_{18}H_{30}O_{13}N_4$, die im Vakuum in die Verbindung $C_{18}H_{28}O_{12}N_4$ übergeht (A. MEYER, *C. r.* **154**, 991; *Bl.* [4] **11**, 585). Bei der Umsetzung mit 3-Amino-butanon-(2) in alkal. Lösung entsteht 4.5-Dimethyl-pyrrol-dicarbonsäure-(2.3)-äthylester-(3) (PILOTY, WILKE, *B.* **45**, 2587).

Oxalessigsäure-diäthylester-oxim, Oximinobernsteinsäurediäthylester, Isonitrosobernsteinsäurediäthylester $C_8H_{13}O_5N = C_2H_5\cdot O_2C\cdot CH_2\cdot C(:N\cdot OH)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ *(S. 784)*. *B.* Aus Nitrosobernsteinsäurediäthylester (Ergw. Bd. II, S. 270) beim Aufbewahren oder beim Schütteln mit Natriumbicarbonatlösung (J. SCHMIDT, DIETERLE, *A.* **377**, 41). Bei der Einw. von Stickoxyden auf Benzoylbernsteinsäurediäthylester (SCH., D., *A.* **377**, 66). — Rotgelbes Öl. Nicht unzersetzt destillierbar. n_D^{18}: 1,3765. Leicht löslich in Äther,

[1]) Die Derivate der Diazobernsteinsäure werden im *Hptw.* als heterocyclische Verbindungen (Syst. No. 3666) abgehandelt.

Alkohol, Benzol, schwer in Wasser. — Liefert bei der Verseifung mit verd. Natronlauge je nach den Bedingungen geringe Mengen Oximinobernsteinsäure und Oximinobernsteinsäure-monoäthylester, α-Oximino-propionsäureäthylester oder Oxalessigsäure (SCH., D., *A.* **377**, **42**).

Oxalessigsäure-diäthylester-semicarbazon $C_9H_{15}O_5N_3 = C_2H_5\cdot O_2C\cdot CH_2\cdot C(:N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. Krystalle (aus Wasser). F: 162° (MICHAEL, *Am. Soc.* **41**, 424).

Diazobernsteinsäurediäthylester $C_8H_{12}O_4N_2 = C_2H_5\cdot O_2C\cdot CH_2\cdot C(:N:N)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$[1]. *B.* Aus dem Hydrochlorid des Aminobernsteinsäurediäthylesters und $NaNO_2$ (CURTIUS, KOCH, *B.* **18**, 1294; *J. pr.* [2] **38**, 474; C., LANG, *J. pr.* [2] **44**, 562; C., MÜLLER, *B.* **37**, 1265). — Goldgelbe Flüssigkeit. Zersetzt sich unter vermindertem Druck bei 120—150° stürmisch (C., L.; C., M.). D_4^{18}: 1,132; n_D^{18}: 1,4615 (C., M.). — Entfärbt Jod (C., K.; C., L.). Wird durch starke Schwefelsäure unter Stickstoffentwicklung zersetzt (C., M.). Liefert mit konzentriertem wäßrigem Ammoniak bei 0° Diazobernsteinsäure-äthylester-amid (C., K.; C., L.; DARAPSKY, *B.* **43**, 1102). Bei Einw. von flüssigem Ammoniak erfolgt heftige Explosion (D.).

Diazobernsteinsäure-methylester-amid, Diazosuccinamidsäuremethylester $C_5H_7O_3N_3 = CH_3\cdot O_2C\cdot CH_2\cdot C(:N:N)\cdot CO\cdot NH_2$[1]. *B.* Aus Diazobernsteinsäuredimethylester und wäßr. Ammoniak (CURTIUS, KOCH, *B.* **19**, 2460; *J. pr.* [2] **38**, 476). — Goldgelbe Prismen (aus Äther oder Alkohol). F: 84°. — Liefert bei der Einw. von kalter verdünnter Schwefelsäure Fumarsäure-methylester-amid und dl-Äpfelsäure-β-methylester-α-amid.

Iminobernsteinsäure-äthylester-amid, Iminosuccinamidsäureäthylester $C_6H_{10}O_3N_2 = C_2H_5\cdot O_2C\cdot CH_2\cdot C(:NH)\cdot CO\cdot NH_2$. Vielleicht identisch mit der im *Hptw.* (*S. 785*) als niedrigschmelzender Aminobutenamidsäureäthylester von Thomas-Mamert $C_6H_{10}O_3N_2 = C_2H_5\cdot O_2C\cdot CH:C(NH_2)\cdot CO\cdot NH_2$ aufgeführten Verbindung (CURTIUS, *B.* **45**, 1079). — *B.* Aus Azidobernsteinsäurediäthylester und konz. Ammoniak (C.). — Süß schmeckendeTafeln (aus verd. Alkohol). F: 120°. Ziemlich leicht löslich in kaltem Wasser, schwerer in Alkohol, schwer in Äther. — Entfärbt in Sodalösung $KMnO_4$. Gibt beim Erwärmen mit 10%iger Schwefelsäure CO_2 und Brenztraubensäure. Spaltet bei Einw. von verd. Natronlauge 2 Mol NH_3 ab.

Diazobernsteinsäure-äthylester-amid, Diazosuccinamidsäureäthylester $C_6H_9O_3N_3 = C_2H_5\cdot O_2C\cdot CH_2\cdot C(:N:N)\cdot CO\cdot NH_2$[1]. Aus Diazobernsteinsäurediäthylester und konz. Ammoniak bei 0° (CURTIUS, KOCH, *B.* **18**, 1298; *J. pr.* [2] **38**, 475; DARAPSKY, *B.* **43**, 1102). — Gelbe Prismen (aus Äther). F: 110—112° (Zers.) (C., K.), 112° (D.). Ziemlich schwer löslich in kaltem, leicht in heißem Wasser, Alkohol, Äther (C., K.). — Beim Erhitzen auf 114—116° oder beim Erhitzen mit 2 Mol Pyridin entsteht ein Äthylester-amid der Säure

$$\begin{matrix} CO\cdot CH_2 \\ NH\cdot CO \end{matrix}\!>\!C\!<\!\begin{matrix} NH\text{———}N \\ CH(CO_2H)\cdot \overset{\|}{C}\cdot CO_2H \end{matrix}$$

(Syst. No. 3942) (D.). Diazosuccinamidsäureäthylester reduziert Silberlösung und Kupferacetatlösung, aber nicht FEHLINGsche Lösung (C., K.). Wird durch siedendes Wasser nicht verändert (C., K.). Bei Erwärmung mit sehr verd. Schwefelsäure und nachfolgender Verseifung entsteht als Hauptprodukt dl-α-Malamidsäure (C., K.; vgl. indessen LUTZ, *C.* **1900 II**, 1011; *B.* **35**, 2463). Bei Einw. von verd. Natronlauge bildet sich Fumarsäure (D.). Diazosuccinamidsäureäthylester wird durch Jod in asymm. Dijodsuccinamidsäureäthylester übergeführt (C., K., *B.* **19**, 2462; *J. pr.* [2] **38**, 484). Durch Einw. von Benzoesäure bei 140—150° entsteht Benzoylmalamidsäureäthylester (*Hptw. Bd. IX, S. 169*) (C., K., *B.* **19**, 2461; *J. pr.* [2] **38**, 482).

Iminobernsteinsäuredinitril bezw. **α-Amino-α.β-dicyan-äthylen** $C_4H_3N_3 = NC\cdot CH_2\cdot C(:NH)\cdot CN$ bezw. $NC\cdot CH:C(NH_2)\cdot CN$. *B.* Aus Dicyanacetylen und NH_3 in absolut-ätherischer Lösung bei —70° in Wasserstoff-Atmosphäre (MOUREU, BONGRAND, *C. r.* **158**, 1092; *A. ch.* [9] **14**, 36). — Nadeln. F: 131° (MAQUENNEscher Block). Unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und Äther, schwer löslich in Chloroform und Benzol. — Wird durch 0,5 n-Schwefelsäure bei 100° in HCN, NH_3 und Cyanessigsäure gespalten.

α'-Chlor-α-oxo-bernsteinsäurediäthylester, Chloroxalessigsäurediäthylester $C_8H_{11}O_5Cl = C_2H_5\cdot O_2C\cdot CHCl\cdot CO\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ (*S. 786*). *B.* Aus je 1 Mol Oxalsäurediäthylester, Chloressigsäureäthylester und Natriumäthylat in absol. Äther (WISLICENUS, *B.* **43**, 3529). — Scharf riechende Flüssigkeit. Kp_{56}: 150—152° (W.). — Spaltet bei ca. 240° die Hälfte der berechneten Menge CO ab (W.). Reduziert FEHLINGsche Lösung (W.). Gibt mit NH_3 Oxamid (W.). Gibt mit m-Kresol in Gegenwart von konz. Schwefelsäure 3-Chlor-7-methyl-cumarin-carbonsäure-(4)-äthylester (DEY, *Soc.* **107**, 1649). Gibt in alkoh. Lösung mit $FeCl_3$ eine rote Färbung (W.). — **Kupfersalz.** Wasserhaltige, grüne Krystalle (W.).

2. ***2-Oxo-äthan-dicarbonsäure-(1.1), Formylmalonsäure*** $C_4H_4O_5 = OHC\cdot CH(CO_2H)_2$ bezw. ***2-Oxy-äthen-dicarbonsäure-(1.1), Oxymethylenmalonsäure*** $C_4H_4O_5 = HO\cdot CH:C(CO_2H)_2$.

---

[1]) Vgl. die Anm. bei Diazobernsteinsäuredimethylester, S. 273.

Diäthylester $C_8H_{12}O_5$ = OHC·CH(CO_2·C_2H_5)$_2$ bezw. HO·CH:C(CO_2·C_2H_5)$_2$ *(S. 787).* $D_4^{14,3}$: 1,1275; $n_\alpha^{14,35}$: 1,4529; $n_D^{14,1}$: 1,456; $n_\beta^{14,35}$: 1,4650; $n_\gamma^{14,35}$: 1,4727 (v. AUWERS, *A.* 415, 222). — Wird durch Wasserstoff in Gegenwart von kolloidalem Palladium nicht reduziert (KÖTZ, SCHAEFFER, *J. pr.* [2] 88, 632). Liefert mit Phenylmagnesiumbromid Benzalmalonsäure-diäthylester (REYNOLDS, *Am.* 44, 314).

Iminomethyl-malonsäuredinitril bezw. **Aminomethylen-malonsäuredinitril,** **β-Amino-α.α-dicyan-äthylen** $C_4H_3N_3$ = HN:CH·CH(CN)$_2$ bezw. H_2N·CH:C(CN)$_2$. *B.* Aus Äthoxymethylen-malonsäuredinitril (S. 162) und konzentriertem wäßrigem Ammoniak (PASSALACQUA, *G.* 43 II, 566). — Schuppen. F: 140°. Löslich in Alkohol, schwer löslich in Wasser, Ligroin, unlöslich in Äther, Benzol.

Acetaminomethylen-malonsäuredinitril $C_6H_5ON_3$ = CH_3·CO·N:CH·CH(CN)$_2$ bezw. CH_3·CO·NH·CH:C(CN)$_2$. *B.* Aus Äthoxymethylen-malonsäuredinitril und Acetamid bei ca. 140° (PASSALACQUA, *G.* 43 II, 567). — Nadeln (aus Wasser). F: 134°. Verändert sich am Licht. Löslich in Alkohol, Äther, schwer löslich in Wasser, unlöslich in Benzol, Ligroin.

Ureidomethylen-malonsäuredinitril $C_5H_4ON_4$ = H_2N·CO·N:CH·CH(CN)$_2$ bezw. H_2N·CO·NH·CH:C(CN)$_2$. *B.* Durch Zusammenschmelzen von Äthoxymethylen-malonsäuredinitril und Harnstoff (PASSALACQUA, *G.* 43 II, 567). — Nadeln (aus Wasser). Wird bei 180° gelb, bei 260° schwarz, ohne zu schmelzen. Unlöslich in Benzol, Ligroin, Aceton, Essigester, schwer löslich in Alkohol und Wasser.

3. Oxocarbonsäuren $C_5H_6O_5$.

1. ***1-Oxo-propan-dicarbonsäure-(1.3), α-Oxo-glutarsäure, α-Keto-glutarsäure*** $C_5H_6O_5$ = HO_2C·CH_2·CH_2·CO·CO_2H *(S. 789).* Zur Darstellung aus Oxalbernsteinsäuretriäthylester und Salzsäure vgl. BLAISE, GAULT, *Bl.* [4] 9, 455; NEUBERG, RINGER, *Bio. Z.* 71, 229. — Krystalle. F: 115—116° (WISLICENUS, WALDMÜLLER, *B.* 44, 1571), 116° (HAWORTH, KING, *Soc.* 101, 1979), 112—113° (B., G.). Leicht löslich in Wasser und Alkohol, schwer in Äther (B., G.). — Einw. von Acetanhydrid: B., G. Die alkoh. Lösung wird durch $FeCl_3$ grünlichgelb gefärbt (B., G.). — Wird in wäßr. Lösung durch Hefe oder Hefemacerationssaft in Bernsteinsäure und CO_2 gespalten (N., R., *Bio. Z.* 71, 230); Bernsteinsäure entsteht auch (neben flüchtigen Fettsäuren) bei der Einw. von Fäulniserregern (N., R., *Bio. Z.* 71, 239). — $CuC_5H_4O_5$ (B., G.).

Das Phenylhydrazon $C_{11}H_{12}O_4N_2$ schmilzt nach WISLICENUS, WALDMÜLLER (*B.* 44, 1571) bei 152—153°; nach BLAISE, GAULT (*Bl.* [4] 9, 456) zersetzt es sich gegen 260°.

Oxim, α-Oximino-glutarsäure, α-Isonitroso-glutarsäure $C_5H_7O_5N$ = HO_2C·CH_2·CH_2·C(:N·OH)·CO_2H *(S. 789).* *B.* Aus α-Oxo-glutarsäure und Hydroxylamin (BLAISE, GAULT, *Bl.* [4] 9, 457). — Schmilzt unter Zersetzung von 140° an. — Beim Kochen der wäßr. Lösung entsteht Bernsteinsäuremononitril.

Semicarbazon $C_6H_9O_5N_3$ = HO_2C·CH_2·CH_2·C(:N·NH·CO·NH_2)·CO_2H. Krystalle (aus heißem Wasser). Schmilzt gegen 220° (BLAISE, GAULT, *Bl.* [4] 9, 456).

Diäthylester $C_9H_{14}O_5$ = C_2H_5·O_2C·CH_2·CH_2·CO·CO_2·C_2H_5. Schwach riechende Flüssigkeit. Kp_{23}: 160° (WISLICENUS, WALDMÜLLER, *B.* 44, 1571); Kp_{30}: 165—168° (HAWORTH, KING, *Soc.* 101, 1979); Kp_{13}: 144° (BLAISE, GAULT, *Bl.* [4] 9, 458). — Kondensiert sich unter dem Einfluß von Natriumäthylat zu einer Verbindung $C_{16}H_{22}O_9$ (s. u.) (GAULT, *C. r.* 153, 110). Gibt mit α-Brom-isobuttersäureäthylester und Zink in Benzol 3-Oxy-4-methyl-pentan-tricarbonsäure-(1.3.4)-triäthylester (H., K.).

Verbindung $C_{16}H_{22}O_9$. *B.* Aus α-Oxo-glutarsäurediäthylester durch Einw. von Natriumäthylat (G., *C. r.* 153, 110). — Dickflüssig. Auch im Vakuum nicht unzersetzt destillierbar. — Spaltet beim Kochen mit verd. Salzsäure 1 Mol CO_2 ab. Gibt ein unkrystallisierbares Benzoat. Färbt Eisenchloridlösung violettrot.

Semicarbazon des Diäthylesters $C_{10}H_{17}O_5N_3$ = C_2H_5·O_2C·CH_2·CH_2·C(:N·NH·CO·NH_2)·CO_2·C_2H_5. Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 114° (BLAISE, GAULT, *Bl.* [4] 9, 458).

2. ***2-Oxo-propan-dicarbonsäure-(1.3), β-Oxo-glutarsäure, β-Keto-glutarsäure, Aceton-α.α'-dicarbonsäure*** $C_5H_6O_5$ = HO_2C·CH_2·CO·CH_2·CO_2H *(S. 789).* *B.* Aus Citronensäure bei der Einw. von Manganioxydhydrat (BÖESEKEN, VERKADE, *C.* 1917 I, 851). — Modifikationen der Darstellung durch Behandlung von Citronensäure mit rauchender Schwefelsäure: SCHROETER, *B.* 49, 2710; KOESSLER, HANKE, *Am. Soc.* 40, 1717; WILLSTÄTTER, PFANNENSTIEL, *A.* 422, 5; INGOLD, NICKOLLS, *Soc.* 121, 1642; Organic Syntheses 5 [New York 1925], S. 5. — Bildung von Cumarinderivaten aus Acetondicarbonsäure und Phenolen in Gegenwart von H_2SO_4: DEY, *Soc.* 107, 1623. Acetondicarbonsäure wird durch Hefe in CO_2 und Aceton gespalten (NEUBERG, KARCZAG, *Bio. Z.* 37, 173).

Acetondicarbonsäuredimethylester $C_7H_{10}O_5 = CO(CH_2\cdot CO_2\cdot CH_3)_2$ *(S. 790)*. *B.* {Durch Sättigung .... (HALLER, HELD, *A. ch.* [6] **23**, 165}; SCHROETER, *B.* **49**, 2711).

Acetondicarbonsäurediäthylester $C_9H_{14}O_5 = CO(CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5)_2$ *(S. 791)*. Enthält in flüssigem Zustand, der Bromtitration zufolge, 17% Enol (K. H. MEYER, *A.* **380**, 242). — Darstellung durch Behandeln des Reaktionsproduktes aus Citronensäure und rauchender Schwefelsäure mit Alkohol: SCHROETER, *B.* **49**, 2710; durch Verestern von Acetondicarbonsäure mit alkoh. Salzsäure: WILLSTÄTTER, PFANNENSTIEL, *A.* **422**, 6; INGOLD, NICKOLLS, *Soc.* **121**, 1642; Organic Syntheses **5** [New York 1925], S. 53. — Die bei der Einw. von Natriumäthylat oder Natrium auf Acetondicarbonsäurediäthylester in Alkohol entstehende, von JERDAN (*Soc.* **71**, 1106; **75**, 809) als [Formel: $HO-C_6H(OH)_2(CO-O-)$ $C{:}CH\cdot CO_2\cdot C_2H_5$] formulierte Verbindung hat die Konstitution (s. nebenstehende Formel) (Syst. No. 2626) (LEUCHS, SPERLING, *B.* **48**, 135; SONN, *B.* **50**, 138); [Formel: Ring mit $CO_2\cdot C_2H_5$, $HO\cdot$, $O\cdot CO$, $CO\cdot CH_2$, OH oder Ring mit $HO\cdot$, $C_2H_5\cdot O_2C\cdot$, $O\cdot CO$, $CO\cdot CH_2$, OH] bei der Einw. von Natrium auf Acetondicarbonsäurediäthylester in siedendem Benzol entstehen neben ihr geringe Mengen der Verbindungen $C_{14}H_{14}O_7$ und $C_{14}H_{16}O_8$ (s. u.) und einer bei 285° schmelzenden Substanz (L., SP., *B.* **48**, 145). {Acetondicarbonsäureester liefert durch Einw. von Äthyljodid ... (DÜNSCHMANN, v. PECHMANN, *A.* **261**, 175)}; zur Umsetzung mit Methyljodid vgl. D., v. P., *A.* **261**, 182; SCHROETER, *B.* **49**, 2711. Über Bildung von Suberon durch Umsetzung von Acetondicarbonsäurediäthylester mit 1.4-Dibrom-butan vgl. v. BRAUN, *B.* **46**, 1792. Acetondicarbonsäurediäthylester gibt mit S-Äthylisothioharnstoff in alkal. Lösung 2-Äthylthio-6-oxo-dihydropyrimidin-essigsäure-(4)-äthylester (WHEELER, LIDDLE, *Am. Soc.* **30**, 1157). Liefert mit Guanidin in siedendem Alkohol 6-Oxo-2-imino-tetrahydropyrimidin-essigsäure-(4) (WORRALL, *Am. Soc.* **40**, 1133). Bei der Einw. von 2 Mol Benzaldehyd auf 1 Mol Acetondicarbonsäurediäthylester unter Eiskühlung und Sättigung mit trocknem NH_3 entsteht *α.α'*-Diphenyl-*γ*-piperidon-*β.β'*-dicarbonsäure-diäthylester (PETRENKO-KRITSCHENKO, ZONEW, Ж. **38**, 551; *B.* **39**, 1358; P.-K., Ж. **42**, 302; *J. pr.* [2] **85**, 7) neben *γ*-Imino-*α.ε*-diamino-*α.ε*-diphenyl-pentan-*β.δ*-dicarbonsäurediäthylester (Syst. No. 1918) (P.-K., Ж. **47**, 1131; *C.* **1916** I, 1055). Aus Acetondicarbonsäurediäthylester, Benzaldehyd und Methyl- bezw. Äthylamin entstehen analoge N-alkylierte Piperidon-Derivate in 2 stereoisomeren Formen (P.-K., *B.* **42**, 3684, 3689; *J. pr.* [2] **85**, 20, 27). Aus Acetondicarbonsäurediäthylester, Isobutyraldehyd und NH_3 entsteht *α.α'*-Diisopropyl-*γ*-piperidon-*β.β'*-dicarbonsäurediäthylester (P.-K., Ж. **47**, 1127; *C.* **1916** I, 1055). Aus 1 Mol Acetondicarbonsäurediäthylester, 2 Mol Benzaldehyd und 2 Mol Benzylamin in kaltem Benzol erhält man *γ*-Oxo-*α.ε*-bis-benzylamino-*α.ε*-diphenyl-pentan-*β.δ*-dicarbonsäurediäthylester (Syst. No. 1918) (P.-K., Ж. **47**, 1129; *C.* **1916** I, 1055).

Verbindung $C_{14}H_{14}O_7$. *B.* Neben anderen Produkten bei der Einw. von Natrium in siedendem Benzol auf Acetondicarbonsäurediäthylester (LEUCHS, SPERLING, *B.* **48**, 146). — Grünliche Nadeln (aus Eisessig). Schmilzt gegen 243° unter Zersetzung. Löslich in Kalilauge und konz. Schwefelsäure mit gelber Farbe. — Färbt alkoh. $FeCl_3$-Lösung braun.

Verbindung $C_{14}H_{16}O_8$. *B.* Neben anderen Produkten bei der Einw. von Natrium in siedendem Benzol auf Acetondicarbonsäurediäthylester (L., SP.). — Tafeln (aus Alkohol). F: 192°. Leicht löslich in Chloroform, warmem Eisessig, Alkohol, ziemlich schwer in Äther und heißem Benzol. Löslich in Sodalösung mit gelber Farbe. — Färbt alkoh. $FeCl_3$-Lösung rotviolett.

3. ***1-Oxo-propan-dicarbonsäure-(1.2), Methyloxalessigsäure, α-Oxal-propionsäure*** $C_5H_6O_5 = HO_2C\cdot CH(CH_3)\cdot CO\cdot CO_2H$.

α-Oxal-propionsäurediäthylester $C_9H_{14}O_5 = C_2H_5\cdot O_2C\cdot CH(CH_3)\cdot CO\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ bezw. $C_2H_5\cdot O_2C\cdot C(CH_3){:}C(OH)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ *(S. 794)*. Die Natriumverbindung liefert mit S-Äthyl-isothioharnstoff 2-Äthylthio-6-oxo-5-methyl-dihydropyrimidin-carbonsäure-(4)-äthylester (JOHNSON, MACKENZIE, *Am.* **42**, 368), mit Guanidinrhodanid wenig 6-Oxo-2-imino-5-methyl-tetrahydropyrimidin-carbonsäure-(4)-äthylester (J., ZEE, *Am.* **49**, 291).

α-Oxal-propionsäure-monoamid $C_5H_7O_4N = CH_3\cdot CH(CO\cdot NH_2)\cdot CO\cdot CO_2H$. *B.* Aus Propionitriloxalsäureäthylester und verd. Kalilauge bei 40° in Gegenwart von H_2O_2 (WISLICENUS, SILBERSTEIN, *B.* **43**, 1831). — Wurde nicht isoliert. Das Phenylhydrazon $C_{11}H_{13}O_3N_3$ schmilzt bei 171—172°.

α-Oxal-propionsäure-mononitril, α-Oxo-β-cyan-buttersäure, Propionitriloxalsäure (?) $C_5H_5O_3N = CH_3\cdot CH(CN)\cdot CO\cdot CO_2H(?)$. *B.* Aus Propionitriloxalsäureäthylester in absol. Äther bei Einw. von Alkohol und Chlorwasserstoff und nachfolgender Einw. von

Wasser (WISLICENUS, SILBERSTEIN, *B.* 43, 1829). — Gelbe Krystalle (aus Äther + Petroläther). F: 207—208°. Löslich in Wasser mit saurer Reaktion, fast unlöslich in Benzol. — Gibt mit $FeCl_3$ in alkoh. Lösung eine rote Färbung.

α-Oxal-propionsäure-äthylester-nitril, α-Oxo-β-cyan-buttersäureäthylester, α-Äthoxalyl-propionitril, Propionitriloxalsäureäthylester $C_7H_9O_3N = CH_3\cdot CH(CN)\cdot CO\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ bezw. $CH_3\cdot C(CN):C(OH)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. Über Desmotropie vgl. WISLICENUS, SILBERSTEIN, *B.* 43, 1828. — *B.* Die Kaliumverbindung entsteht aus Oxalsäurediäthylester, Propionitril und Kaliumäthylat in wasserfreiem Äther; man zerlegt die Kaliumverbindung mit eiskalter Schwefelsäure (W., S., *B.* 43, 1827). — Prismen (aus Benzol). F: 66—67°. Kp_{17}: 123°. Leicht löslich in organischen Lösungsmitteln außer Petroläther. Die wäßr. Lösung reagiert sauer. — Zersetzt sich beim Erhitzen unter gewöhnlichem Druck. Liefert mit Brom in Gegenwart von Wasser α-Brom-α-äthoxalyl-propionsäureamid. Wird durch verd. Kalilauge in Gegenwart von H_2O_2 in α-Oxal-propionsäuremonoamid verwandelt, durch siedende 20%ige Kalilauge in Oxalsäure und Propionsäure, durch siedende 25%ige Schwefelsäure unter Bildung von Propionylameisensäure gespalten. Eindampfen der Kaliumverbindung mit Wasser liefert Propionsäure und Oxalsäuremonoäthylester. Bei mehrtägigem Kochen der Kaliumverbindung mit Äthyljodid in Alkohol entsteht Methyläthylcyanbrenztraubensäureäthylester (S. 283). Die wäßr. Lösung der Kaliumverbindung liefert mit p-Nitro-benzoylchlorid in Äther α-[(p-Nitro-benzoyl)-oxy]-β-cyan-crotonsäureäthylester (Syst. No. 938). Die Kaliumverbindung liefert mit Benzoldiazoniumchlorid und Natriumacetat das Phenylhydrazon des Brenztraubensäurenitrils. — Gibt mit $FeCl_3$ eine dunkelrote Färbung. — $NH_4C_7H_8O_3N$. Fast farblose Krystalle (aus wenig absol. Alkohol durch Äther). F: ca. 113—114°; zerfällt bei höherer Temperatur. Sehr leicht löslich in Alkohol, Wasser, unlöslich in Äther, Benzol, Ligroin. — $KC_7H_8O_3N$. Mikroskopische Prismen (aus Alkohol). Ein frisch bereitetes Präparat schmolz bei ca. 162—163°, ein älteres Präparat bei ca. 180° (Zers.). Leicht löslich in Wasser mit neutraler Reaktion. — $Cu(C_7H_8O_3N)_2$. Braun. Zersetzt sich beim Aufbewahren unter Bildung von Oxalsäuremonoäthylester, Kupferoxalat und anderen Produkten.

Phenylhydrazon $C_{13}H_{15}O_2N_3$. F: 124—126° (WISLICENUS, SILBERSTEIN, *B.* 43, 1832).

Oxim, α-Oximino-β-cyan-buttersäureäthylester $C_7H_{10}O_3N_2 = CH_3\cdot CH(CN)\cdot C(:N\cdot OH)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. Prismen (aus Benzol). F: 104—105°; leicht löslich in Alkohol, Wasser, Äther und Eisessig, fast unlöslich in Petroläther (WISLICENUS, SILBERSTEIN, *B.* 43, 1832).

Hydrazon des α-Oxal-propionsäure-nitril-hydrazids $C_5H_9ON_5 = CH_3\cdot CH(CN)\cdot C(:N\cdot NH_2)\cdot CO\cdot NH\cdot NH_2$. *B.* Aus Propionitriloxalsäureäthylester und Hydrazinhydrat in Alkohol (WISLICENUS, SILBERSTEIN, *B.* 43, 1833). — Prismatische Krystalle (aus absol. Alkohol). Sintert bei 190—192° zu einer schaumigen Masse zusammen, die bei etwas höherer Temperatur klar schmilzt. Ziemlich leicht löslich in Alkohol, Eisessig, Wasser, sehr wenig in Äther, Benzol, Chloroform.

α-Brom-α-äthoxalyl-propionsäureamid $C_7H_{10}O_4NBr = CH_3\cdot CBr(CO\cdot NH_2)\cdot CO\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Durch Einw. von Brom auf Propionitriloxalsäureäthylester in Gegenwart von Wasser (WISLICENUS, SILBERSTEIN, *B.* 43, 1834). — Prismen (aus Äther). F: 134—135°.

4. ***3-Oxo-propan-dicarbonsäure-(1.2), Formylbernsteinsäure*** $C_5H_6O_5 = OHC\cdot CH(CO_2H)\cdot CH_2\cdot CO_2H$ bezw. ***3-Oxy-propen-(2)-dicarbonsäure-(1.2), Oxymethylen-bernsteinsäure, Oxyitaconsäure*** $C_5H_6O_5 = HO\cdot CH:C(CO_2H)\cdot CH_2\cdot CO_2H$.

Diäthylester $C_9H_{14}O_5 = OHC\cdot CH(CO_2\cdot C_2H_5)\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ bezw. $HO\cdot CH:C(CO_2\cdot C_2H_5)\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ *(S. 795)*. Formylbernsteinsäurediäthylester hat keinen scharfen Siedepunkt. In niedrigersiedenden Anteilen (Kp_{19}: 134—140°) wiegt der Bromtitration zufolge die Aldehydform, in höhersiedenden Anteilen (Kp_{19}: 145—151°) die Enolform vor. Alle Fraktionen gehen im Laufe einiger Stunden in den Gleichgewichtsester mit ca. 50% Enolform über; die 4,6%ige Lösung in absol. Alkohol enthält nach 4 Tagen 12% Enol (CARRIÈRE, *C. r.* 158, 1429; *A. ch.* [9] 17, 43). — *B.* Zur Bildung aus Ameisensäureäthylester, Bernsteinsäurediäthylester und Natrium in Äther vgl. JOHNSON, PECK, AMBLER, *Am. Soc.* 33, 761; zur Bildung aus Ameisensäureäthylester, Bernsteinsäurediäthylester und Natriumäthylat vgl. C., *A. ch.* [9] 17, 42. — Die Natriumverbindung liefert mit Thioharnstoff 4-Oxy-2-mercapto-pyrimidin-essigsäure-(5)-äthylester, mit S-Äthyl-isothioharnstoff 4-Oxy-2-äthylthio-pyrimidin-essigsäure-(5)-äthylester und geringe Mengen 4.4′-Dioxy-2.2′-diäthylthio-dipyrimidyl-(5.5′) (J., P., A.).

5. ***2-Oxo-propan-dicarbonsäure-(1.1), Aceton-α.α-dicarbonsäure, Acetylmalonsäure*** $C_5H_6O_5 = CH_3\cdot CO\cdot CH(CO_2H)_2$ bezw. ***2-Oxy-propen-(1)-dicarbonsäure-(1.1), [α-Oxy-äthyliden]-malonsäure*** $C_5H_6O_5 = CH_3\cdot C(OH):C(CO_2H)_2$.

Derivate der Form $CH_3\cdot C(O\cdot CO\cdot R):C(CO_2\cdot R')_2$ s. S. 163.

Acetylmalonsäurediäthylester $C_9H_{14}O_5 = CH_3\cdot CO\cdot CH(CO_2\cdot C_2H_5)_2$ bezw. $CH_3\cdot C(OH):C(CO_2\cdot C_2H_5)_2$ *(S. 796)*. Enthält nach der Bromtitration in flüssigem Zustand ca. 64%,

in absolut-alkoholischer Lösung ca. 71% Enol (K. H. MEYER, *B.* **45**, 2855). Zum Keto-Enol-Gleichgewicht vgl. a. v. AUWERS, *A.* **415**, 195. — Hat keinen scharfen Siedepunkt; Kp_{17}: 115—130°; Kp_{19}: 118—129° (v. AU., AUFFENBERG, *B.* **50**, 941); Kp_{20}: 125° (GUINCHANT, *A. ch.* [9] **9**, 79). Elektrische Leitfähigkeit der wäßr. Lösung: G., *A. ch.* [9] **9**, 137. — Durch Einw. von Sulfurylchlorid auf Acetylmalonsäurediäthylester oder durch Einw. von Chlor auf eine Suspension von Kupfer-acetylmalonsäurediäthylester in CCl_4 entsteht Acetylchlormalonsäurediäthylester; analog wirkt Brom auf eine Suspension des Kupfersalzes in CS_2 ein (v. AU., AUFF., *B.* **50**, 947). Die Natriumverbindung liefert mit Methyljodid bei 100° ein Produkt, bei dessen Verseifung Methylmalonsäure entsteht (v. AU., AUFF., *B.* **50**, 942). Durch Einw. von Acetylchlorid auf die Natriumverbindung in Äther oder auf ein Gemisch von Acetylmalonsäurediäthylester und Pyridin entsteht das Acetat der Enolform (S. 163) (v. AU., AUFF., *B.* **50**, 943; vgl. MICHAEL, *J. pr.* [2] **37**, 475); analog reagieren Propionylchlorid (v. AU., AUFF., *B.* **50**, 944) und Chlorameisensäureäthylester (v. AU., AUFF., *B.* **51**, 1101). Acetylmalonsäurediäthylester kondensiert sich mit Resorcin in Gegenwart von konz. Schwefelsäure zu 4-Methyl-umbelliferon (Syst. No. 2511) (JACOBSON, GHOSH, *Soc.* **107**, 1057).

Acetylmalonsäure-diäthylester-semicarbazon $C_{10}H_{17}O_5N_3$ = $CH_3\cdot C(:N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2)\cdot CH(CO_2\cdot C_2H_5)_2$. Krystalle (aus Wasser). F: 106—107° (MICHAEL, *Am. Soc.* **41**, 423).

Acetylmalonsäure-methylester-nitril, α-Cyan-acetessigsäure-methylester, Acetylcyanessigsäuremethylester $C_6H_7O_3N$ = $CH_3\cdot CO\cdot CH(CN)\cdot CO_2\cdot CH_3$ *(S. 796)*. F: 46—47°; Kp_{40}: 130° (GUINCHANT, *A. ch.* [9] **9**, 80). Verbrennungswärme bei konstantem Volumen: 4862 cal/g (G., *A. ch.* [9] **10**, 59). Wärmetönung der Auflösung in Natronlauge, der Auflösung des Natriumsalzes in Wasser und der Umsetzung des Natriumsalzes mit $CuSO_4$ in wäßr. Lösung: G., *A. ch.* [9] **9**, 118. Elektrische Leitfähigkeit des Natriumsalzes in Wasser bei 25°: G., *A. ch.* [9] **9**, 104.

Acetylmalonsäure-äthylester-nitril, α-Cyan-acetessigsäure-äthylester, Acetylcyanessigsäureäthylester $C_7H_9O_3N$ = $CH_3\cdot CO\cdot CH(CN)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ *(S. 796)*. F: 26°; Kp_{35}: 130—132° (GUINCHANT, *A. ch.* [9] **9**, 80). Verbrennungswärme bei konstantem Volumen: 5399 cal/g (G., *A. ch.* [9] **10**, 60). Wärmetönung der Auflösung in Natronlauge, der Auflösung des Natriumsalzes in Wasser und der Umsetzung des Natriumsalzes mit $CuSO_4$ in wäßr. Lösung: G., *A. ch.* [9] **9**, 121. Elektrische Leitfähigkeit des Natriumsalzes in wäßr. Lösung bei 25°: G., *A. ch.* [9] **9**, 106.

Acetylmalonsäure-propylester-nitril, α-Cyan-acetessigsäure-propylester, Acetylcyanessigsäurepropylester $C_8H_{11}O_3N$ = $CH_3\cdot CO\cdot CH(CN)\cdot CO_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_3$ *(S. 798)*. *B.* Aus Natriumcyanessigsäurepropylester und Acetylchlorid in Propylalkohol (GUINCHANT, *A. ch.* [9] **9**, 70). — Nädelchen (aus Petroläther). Wärmetönung der Auflösung in Natronlauge, der Auflösung des Natriumsalzes in Wasser und der Umsetzung des Natriumsalzes mit $CuSO_4$ in wäßr. Lösung: G., *A. ch.* [9] **9**, 122. — $NaC_8H_{10}O_3N + 2H_2O$. Krystalle. Wird bei 100° im Vakuum wasserfrei (G., *A. ch.* [9] **9**, 71). Elektrische Leitfähigkeit in wäßr. Lösung bei 25°: G., *A. ch.* [9] **9**, 106. — $Cu(C_8H_{10}O_3N)_2$. Grünblaue Blättchen (aus Alkohol) (G., *A. ch.* [9] **9**, 71).

Acetylmalonsäure-isobutylester-nitril, α-Cyan-acetessigsäure-isobutylester, Acetylcyanessigsäureisobutylester $C_9H_{13}O_3N$ = $CH_3\cdot CO\cdot CH(CN)\cdot CO_2\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)_2$ *(S. 798)*. *B.* Aus mit Äther verd. Acetylchlorid und Natriumcyanessigsäureisobutylester in Isobutylalkohol (GUINCHANT, *A. ch.* [9] **9**, 72). — Sehr wenig löslich in Wasser. Wärmetönung der Auflösung in Natronlauge und der Auflösung des Natriumsalzes in Wasser: G., *A. ch.* [9] **9**, 123. Elektrische Leitfähigkeit in wäßr. Lösung: G., *A. ch.* [9] **9**, 133. — $NaC_9H_{12}O_3N + 4H_2O$. Verfilzte Nädelchen. Gibt bei 20° im Vakuum $2H_2O$, bei 100° $4H_2O$ ab; das wasserfreie Salz zerfließt an der Luft. 100 g Wasser von 0° lösen 7 g wasserfreies Salz (G., *A. ch.* [9] **9**, 72). Kryoskopisches Verhalten in Wasser: G., *A. ch.* [9] **9**, 91. Elektrische Leitfähigkeit in wäßr. Lösung bei 25°: G., *A. ch.* [9] **9**, 106. — $Cu(C_9H_{12}O_3N)_2$. Bläulichgrüne Blättchen (aus Alkohol). Unlöslich in Wasser, ziemlich löslich in warmem Chloroform (G., *A. ch.* [9] **9**, 73).

S. 798, Z. 25 v. o. statt „Kp_{22}: 143°" lies „Kp_{32}: 143°".

Acetylmalonsäure-isoamylester-nitril, α-Cyan-acetessigsäure-isoamylester, Acetylcyanessigsäureisoamylester $C_{10}H_{15}O_3N$ = $CH_3\cdot CO\cdot CH(CN)\cdot CO_2\cdot C_5H_{11}$ *(S. 798)*. *B.* Aus Acetylchlorid und Natriumcyanessigsäureisoamylester in Isoamylalkohol (GUINCHANT, *A. ch.* [9] **9**, 73). — Kp_{44}: 167°. $[\alpha]_D^{18}$: +2,51° (in Benzol; c = 9). Fast unlöslich in Wasser (G., *A. ch.* [9] **9**, 134). Wärmetönung der Auflösung in Natronlauge und der Auflösung des Natriumsalzes in Wasser: G., *A. ch.* [9] **9**, 124. Elektrische Leitfähigkeit in wäßr. Lösung: G., *A. ch.* [9] **9**, 134. — $NaC_{10}H_{14}O_3N$ (bei 100°). Sehr hygroskopisch (G., *A. ch.* [9] **9**, 75). — $Cu(C_{10}H_{14}O_3N)_2$. Perlmutterglänzende, grüne Blättchen (aus Alkohol). Unlöslich in Wasser, ziemlich löslich in Aceton und Äthylenbromid, löslich in heißem Alkohol, Benzol und Nitrobenzol, sehr leicht löslich in Chloroform (G., *A. ch.* [9] **9**, 76).

Acetylchlormalonsäurediäthylester $C_9H_{13}O_5Cl = CH_3\cdot CO\cdot CCl(CO_2\cdot C_2H_5)_2$. *B.* Aus Acetylmalonsäurediäthylester und Sulfurylchlorid (v. AUWERS, AUFFENBERG, *B.* **50**, 947). Aus Kupfer-acetylmalonsäurediäthylester und Chlor in CCl_4 (v. AU., AUFF.). — Kp_{12}: 130—131°; Kp_{20}: 139,5—141°. $D_4^{12,25}$: 1,1948. $n_\alpha^{12,25}$: 1,4424; $n_D^{12,25}$: 1,445; $n_\beta^{12,25}$: 1,4507; $n_\gamma^{12,25}$: 1,4557. — Liefert mit p-Nitro-phenylhydrazin eine Verbindung $C_{15}H_{17}O_6N_3$ (orangefarbige Nadeln; F: 80—82°).

Chloracetyl-malonsäure-äthylester-nitril, **γ-Chlor-α-cyan-acetessigsäureäthylester, Chloracetylcyanessigsäureäthylester** $C_7H_8O_3NCl = CH_2Cl\cdot CO\cdot CH(CN)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ *(S. 798)*. Gibt mit KSH in Wasser 4-Oxo-2-imino-tetrahydrothiophen-carbonsäure-(3)-äthylester (Syst. No. 2620) und Thio-bis-acetylcyanessigsäureäthylester $S[CH_2\cdot CO\cdot CH(CN)\cdot CO_2\cdot C_2H_5]_2$ (S. 304) (BENARY, *B.* **43**, 1946).

Acetylbrommalonsäurediäthylester $C_9H_{13}O_5Br = CH_3\cdot CO\cdot CBr(CO_2\cdot C_2H_5)_2$. *B.* Aus Kupfer-acetylmalonsäurediäthylester und Brom in CS_2 (v. AUWERS, AUFFENBERG, *B.* **50**, 948). — Kp_{14}: 142—143°. $D_4^{18,1}$: 1,3905. $n_\alpha^{18,1}$: 1,4578; $n_D^{18,1}$: 1,460; $n_\beta^{18,1}$: 1,4671; $n_\gamma^{18,1}$: 1,4728.

4. Oxocarbonsäuren $C_6H_8O_5$.

1. ***1-Oxo-butan-dicarbonsäure-(1.4), α-Oxo-adipinsäure, α-Keto-adipinsäure*** $C_6H_8O_5 = HO_2C\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO_2H$ *(S. 799)*. *B.* (Durch Behandeln .... (GAULT, *C. r.* **148**, 1114); *Bl.* [4] **11**, 386). — Wasserfreie Krystalle (aus Alkohol, Äther oder Wasser). F: 127°. Durch Verdunsten der wäßr. Lösung erhält man sehr leicht verwitternde, wasserhaltige Prismen, die bei 90—95° im Krystallwasser schmelzen. Sehr leicht löslich in Wasser, Alkohol, Aceton, sehr wenig in kaltem, leichter in warmem Äther, unlöslich in Benzol, Chloroform, Petroläther.

Phenylhydrazon $C_{12}H_{14}O_4N_2$. F: 141° (G., *Bl.* [4] **11**, 386).

Oxim, α-Oximino-adipinsäure $C_6H_9O_5N = HO_2C\cdot C(:N\cdot OH)\cdot [CH_2]_3\cdot CO_2H$ *(S. 799)*. Vgl. auch GAULT, *Bl.* [4] **11**, 387.

Semicarbazon $C_7H_{11}O_5N_3 = HO_2C\cdot C(:N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2)\cdot [CH_2]_3\cdot CO_2H$. Krystalle (aus Wasser). F: 210—215° (Zers.) (GAULT, *Bl.* [4] **11**, 387). Unlöslich in organischen Lösungsmitteln.

Diäthylester $C_{10}H_{16}O_5 = C_2H_5\cdot O_2C\cdot CO\cdot [CH_2]_3\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. Kp_9: 148°; Kp_{16}: 157° (GAULT, *Bl.* [4] **11**, 387). — Kondensiert sich unter dem Einfluß von Natriumäthylat (G., *C. r.* **153**, 110; *Bl.* [4] **11**, 388).

Phenylhydrazon $C_{16}H_{22}O_4N_2$. F: 77° (G., *Bl.* [4] **11**, 388).

Semicarbazon des Diäthylesters $C_{11}H_{19}O_5N_3 = C_2H_5\cdot O_2C\cdot C(:N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2)\cdot [CH_2]_3\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. Blättchen (aus Wasser). F: 118° (GAULT, *Bl.* [4] **11**, 388).

2. ***1-Oxo-butan-dicarbonsäure-(1.3), α'-Oxo-α-methyl-glutarsäure, α'-Keto-α-methyl-glutarsäure*** $C_6H_8O_5 = HO_2C\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)\cdot CO_2H$. *B.* Der Diäthylester (s. u.) entsteht aus α-Methyl-α'-oxal-bernsteinsäuretriäthylester durch Einw. von verd. Salzsäure und Verestern des Reaktionsproduktes mit absol. Alkohol und Chlorwasserstoff; man verseift mit Kalilauge unter Eiskühlung (BLAISE, GAULT, *Bl.* [4] **9**, 461; vgl. a. BLAISE, *C. r.* **153**, 71). — Sehr zähe Flüssigkeit. Im Vakuum nicht ohne Zersetzung destillierbar. Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol, weniger in Äther, fast unlöslich in Benzol. — Liefert mit Hydrazinhydrat in Wasser 6-Oxo-5-methyl-1.4.5.6-tetrahydropyridazin-carbonsäure-(3).

Phenylhydrazon $C_{12}H_{14}O_4N_2$. F: 171—172° (MAQUENNEscher Block) (B., G., *Bl.* [4] **9**, 463).

p-Nitro-phenylhydrazon $C_{12}H_{13}O_6N_3$. F: 163° (B., G., *Bl.* [4] **9**, 464).

Oxim $C_6H_9O_5N = HO_2C\cdot C(:N\cdot OH)\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)\cdot CO_2H$. Krystalle (aus Äther + Benzol). F: 162° (Zers.) (MAQUENNEscher Block) (BLAISE, GAULT, *Bl.* [4] **9**, 462). Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol, schwer in Benzol. — Zersetzt sich außerordentlich leicht unter Bildung von CO_2 und Brenzweinsäure.

Semicarbazon $C_7H_{11}O_5N_3 = HO_2C\cdot C(:N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2)\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)\cdot CO_2H$. Krystalle mit $2H_2O$ (aus Alkohol). F: 141—142° (bei langsamem Erhitzen) bezw. 156° (MAQUENNEscher Block) (BLAISE, GAULT, *Bl.* [4] **9**, 462). Sehr wenig löslich in kaltem, ziemlich in heißem Alkohol. — Geht beim Erhitzen mit verd. Salzsäure in 6-Oxo-5-methyl-1.4.5.6-tetrahydropyridazin-carbonsäure-(3) über.

Diäthylester $C_{10}H_{16}O_5 = C_2H_5\cdot O_2C\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* s. oben bei der Säure. — Kp_{15}: 144—145° (BLAISE, GAULT, *Bl.* [4] **9**, 460). — Verbindung mit Natriumdisulfit $C_{10}H_{16}O_5 + NaHSO_3 + 12H_2O$. Nadeln; sehr leicht löslich in Wasser (B., G.).

p-Nitro-phenylhydrazon $C_{16}H_{21}O_6N_3$. F: 109—110° (B., G.).

Semicarbazon des Diäthylesters $C_{11}H_{19}O_5N_3 = C_2H_5 \cdot O_2C \cdot C(:N \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2) \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. Krystalle (aus Alkohol). F: 98° (BLAISE, GAULT, *Bl.* [4] 9, 461).

α-Chlor-α'-oxo-α-methyl-glutarsäure-diäthylester (?) $C_{10}H_{15}O_5Cl = C_2H_5 \cdot O_2C \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CCl(CH_3) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ (?). *B.* Neben anderen Produkten bei der Einw. von HCl auf Brenztraubensäureäthylester in Alkohol (GAULT, *C. r.* 157, 136). — Wurde nicht isoliert. Liefert mit wäßr. Ammoniak 4.5-Dioxo-2-methyl-pyrrolidin-carbonsäure-(2)-amid, mit Hydrazinhydrat die Verbindung $C_6H_8O_2N_4$ =

```
      OC—C(CH3)·NH
HN    CH2    NH
N=C————CO
```

(Syst. No. 4133).

3. ***4-Oxo-butan-dicarbonsäure-(1.3), α-Formyl-glutarsäure*** $C_6H_8O_5 = HO_2C \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CHO) \cdot CO_2H$.

1.2-Dibrom-4-oxo-butan-dicarbonsäure-(1.3)-diäthylester, Dibromid des α-Formyl-glutaconsäurediäthylesters $C_{10}H_{14}O_5Br_2 = C_2H_5 \cdot O_2C \cdot CHBr \cdot CHBr \cdot CH(CHO) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Aus α-Formyl-glutaconsäurediäthylester und Brom in Chloroform (WISLICENUS, v. WRANGELL, *A.* 381, 380). — Öl. — Spaltet beim Aufbewahren über KOH Bromwasserstoff ab. Bei der Destillation bei 180° unter 14 mm Druck wurde einige Male eine Verbindung $C_{10}H_{13}O_5Br$ in Form eines Öles, das mit $FeCl_3$ in alkoh. Lösung intensive Rotfärbung gibt, erhalten, bei der Destillation kleiner Mengen im Hochvakuum einige Male γ-Brom-α-formyl-glutaconsäurediäthylester (S. 287); meist erfolgt jedoch weitere Umwandlung dieses Produktes in 3-Brom-cumalin-carbonsäure-(5)-äthylester (Syst. No. 2619). Durch Einw. von Kaliumäthylat in alkoholisch-ätherischer Lösung entsteht γ-Brom-α-formyl-glutaconsäurediäthylester; die Kupferverbindung dieses Esters erhält man beim Schütteln einer Chloroform-Lösung des Dibromids mit Kupferacetat-Lösung.

4. ***2-Oxo-butan-dicarbonsäure-(1.1), Propionylmalonsäure*** $C_6H_8O_5 = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH(CO_2H)_2$.

Propionylmalonsäurediäthylester $C_{10}H_{16}O_5 = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH(CO_2 \cdot C_2H_5)_2$ *(S. 800)*. *B.* Aus Natrium-malonester und Propionylchlorid in Äther, neben dem Propionat der Enolform (S. 163) (v. AUWERS, AUFFENBERG, *B.* 50, 945). — Kp_{14}: 137°; Kp_{20}: 144°. $D_4^{16,4}$: 1,0791. $n_\alpha^{16,4}$: 1,4410; $n_D^{16,4}$: 1,444; $n_\beta^{16,4}$: 1,4509; $n_\gamma^{16,4}$: 1,4570. — Die Natriumverbindung liefert mit Acetylchlorid das Acetat der Enolform (S. 163).

Propionylmalonsäure-methylester-nitril, Propionylcyanessigsäuremethylester $C_7H_9O_3N = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH(CN) \cdot CO_2 \cdot CH_3$ *(S. 800)*. Seidenartige Nadeln (aus Petroläther). F: 38°; Kp_{42}: 136° (korr.) (GUINCHANT, *A. ch.* [9] 9, 62). Sehr wenig löslich in Wasser; zerfließt in Äther- oder Chloroform-Dampf. Wärmetönung der Auflösung in Natronlauge, der Auflösung des Natriumsalzes in Wasser und der Umsetzung des Natriumsalzes mit $CuSO_4$ in Wasser: G., *A. ch.* [9] 9, 119. — $NaC_7H_8O_3N + H_2O$. Nädelchen. Wird bei 100° wasserfrei; sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol; gibt mit $FeCl_3$ eine rote Färbung (G., *A. ch.* [9] 9, 64). Kryoskopisches Verhalten in Wasser: G., *A. ch.* [9] 9, 91. Elektrische Leitfähigkeit in Wasser bei 25°: G., *A. ch.* [9] 9, 105. — $Cu(C_7H_8O_3N)_2$. Blaugrüne Blättchen (aus Alkohol). Unlöslich in Wasser, leicht löslich in warmem Alkohol, Chloroform und Äther (G., *A. ch.* [9] 9, 64).

Propionylmalonsäure-äthylester-nitril, Propionylcyanessigsäureäthylester $C_8H_{11}O_3N = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH(CN) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ *(S. 800)*. *B.* Aus β-Imino-α-cyan-n-valeriansäureäthylester (s. u.) durch Hydrolyse mit verd. Kalilauge (CAMPBELL, THORPE, *Soc.* 97, 1309).

β-Imino-α-cyan-n-valeriansäureäthylester $C_8H_{12}O_2N_2 = CH_3 \cdot CH_2 \cdot C(:NH) \cdot CH(CN) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ *(S. 800)*. *B.* Aus β-Imino-α-methyl-α'-cyan-glutarsäurediäthylester durch Einw. von Natriumäthylat in Alkohol (CAMPBELL, THORPE, *Soc.* 97, 1308). — Krystalle (aus Benzol). — Wird durch verd. Kalilauge zu Propionylcyanessigsäureäthylester hydrolysiert.

[β-Chlor-propionyl]-cyanessigsäureäthylester $C_8H_{10}O_3NCl = CH_2Cl \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH(CN) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Aus β-Chlor-propionylchlorid und Natrium-cyanessigsäureäthylester in Äther (WEIZMANN, STEPHEN, AGASHE, *Soc.* 103, 1857). — Krystalle (aus Benzol + Petroläther). F: 68°. — $Cu(C_8H_9O_3NCl)_2$. Nadeln (aus Toluol). F: 159°.

5. ***3-Oxo-butan-dicarbonsäure-(1.2), Acetylbernsteinsäure*** $C_6H_8O_5 = CH_3 \cdot CO \cdot CH(CO_2H) \cdot CH_2 \cdot CO_2H$.

Diäthylester, Acetbernsteinsäureester $C_{10}H_{16}O_5 = CH_3 \cdot CO \cdot CH(CO_2 \cdot C_2H_5) \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ *(S. 801)*. Enthält der Bromtitration zufolge ca. 3,7% Enol (K. H. MEYER, *B.* 45, 2854).

6. ***1-Oxo-2-methyl-propan-dicarbonsäure-(1.2), α'-Oxo-α.α-dimethyl-bernsteinsäure, Dimethyl-oxalessigsäure, α-Oxal-isobuttersäure*** $C_6H_8O_5$ = $HO_2C\cdot CO\cdot C(CH_3)_2\cdot CO_2H$.

Diäthylester $C_{10}H_{16}O_5 = C_2H_5\cdot O_2C\cdot CO\cdot C(CH_3)_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ *(S. 803).* Ultraviolettes Absorptionsspektrum in Alkohol: HANTZSCH, *B.* **48**, 1408.

5. Oxocarbonsäuren $C_7H_{10}O_5$.

1. ***3-Oxo-pentan-dicarbonsäure-(1.5), γ-Oxo-pimelinsäure, Aceton-α.α'-diessigsäure, Hydrochelidonsäure*** $C_7H_{10}O_5 = CO(CH_2\cdot CH_2\cdot CO_2H)_2$ *(S. 804).* *B.* Neben anderen Verbindungen bei der Ozonspaltung des „Parakautschuk-Regenerats" aus Parakautschukhydrochlorid (HARRIES, *A.* **406**, 223).

Hydrochelidonsäureanhydrid $C_7H_8O_4$ *(S. 805).*

S. 805, Z. 22 v. u. statt „**267**, *55" lies* „**267**, *65".*

Hydrochelidonsäuredimethylester $C_9H_{14}O_5 = CO(CH_2\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot CH_3)_2$ *(S. 805). B.* {Durch Behandlung .... (VOLHARD, *A.* **253**, 220}; HARRIES, *A.* **406**, 224).

2. ***2-Oxo-pentan-dicarbonsäure-(1.1), Butyrylmalonsäure*** $C_7H_{10}O_5$ = $CH_3\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO\cdot CH(CO_2H)_2$.

Butyrylmalonsäure-methylester-nitril, Butyrylcyanessigsäuremethylester $C_8H_{11}O_3N = CH_3\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO\cdot CH(CN)\cdot CO_2\cdot CH_3$ *(S. 807).* F: 0—1°; Kp_{38}: 148° (GUINCHANT, *A. ch.* [9] **9**, 65). — $NaC_8H_{10}O_3N + 2H_2O$. Seidige Nädelchen. Wird im Vakuum bei 100° wasserfrei; sehr leicht löslich in Wasser (G., *A. ch.* [9] **9**, 66). Kryoskopisches Verhalten in Wasser: G., *A. ch.* [9] **9**, 91. Elektrische Leitfähigkeit in wäßr. Lösung bei 25°: G., *A. ch.* [9] **9**, 105. — $Cu(C_8H_{10}O_3N)_2$. Dunkelgrüne Krystalle (aus Alkohol). Schwer löslich in Äther (G., *A. ch.* [9] **9**, 65).

3. ***4-Oxo-pentan-dicarbonsäure-(1.3), α-Acetyl-glutarsäure*** $C_7H_{10}O_5$ = $CH_3\cdot CO\cdot CH(CO_2H)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO_2H$.

Diäthylester $C_{11}H_{18}O_5 = CH_3\cdot CO\cdot CH(CO_2\cdot C_2H_5)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ *(S. 808). Darst.* Man fügt zu einer abgekühlten Lösung von 2,3 g Natrium in 32 g absol. Alkohol 14 g Acetessigester und 22,8 g β-Jod-propionsäureäthylester und erwärmt 2 Stdn. auf dem Wasserbade (KÜSTER, WELLER, *H.* **99**, 235). — Kp_{22-25}: 169—171°. — Behandelt man den Ester in wasserfreiem Äther mit KCN und konz. Salzsäure und verseift das erhaltene Nitril durch Erhitzen mit 25%iger Salzsäure, so erhält man neben γ-Acetyl-buttersäure ein Gemisch von stereoisomeren 4-Oxy-pentan-tricarbonsäuren-(1.3.4) bezw. ihren Lactonen (vgl. S. 198), das beim Erhitzen unter 9 mm Druck auf 180° in einbasische Hämatinsäure

$CH_3\cdot C{=\!=}C\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO_2H$ (Syst. No. 2620) übergeht (K., W., *B.* **47**, 534; *H.* **99**, 236).
$OC\cdot O\cdot CO$

4. ***3-Oxo-pentan-dicarbonsäure-(2.2), Methyl-propionyl-malonsäure*** $C_7H_{10}O_5 = CH_3\cdot CH_2\cdot CO\cdot C(CO_2H)_2\cdot CH_3$.

α-Propionyl-α-cyan-propionsäureäthylester $C_9H_{13}O_3N = CH_3\cdot CH_2\cdot CO\cdot C(CH_3)(CN)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ *(S. 810)* und **β-Imino-α-methyl-α-cyan-n-valeriansäureäthylester** $C_9H_{14}O_2N_2 = CH_3\cdot CH_2\cdot C(:NH)\cdot C(CH_3)(CN)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ *(S. 811).* Vgl. dazu S. 282 Anm. 1.

5. ***4-Oxo-pentan-dicarbonsäure-(2.3), α-Methyl-α'-acetyl-bernsteinsäure*** $C_7H_{10}O_5 = CH_3\cdot CO\cdot CH(CO_2H)\cdot CH(CH_3)\cdot CO_2H$.

Monoäthylester $C_9H_{14}O_5 = CH_3\cdot CO\cdot CH(CO_2\cdot C_2H_5)\cdot CH(CH_3)\cdot CO_2H$. *B.* Neben anderen Verbindungen bei der Methylierung des Diacetbernsteinsäurediäthylesters mit Natriumäthylat und Methyljodid in alkoh. Lösung und Behandlung des Reaktionsproduktes mit verd. Natronlauge (WILLSTÄTTER, CLARKE, *B.* **47**, 294). — Prismen. F: 66—67°. Unlöslich in Petroläther, sonst sehr leicht löslich. — Gibt beim Erhitzen α-Äthyl-acetessigester.

Diäthylester $C_{11}H_{18}O_5 = CH_3\cdot CO\cdot CH(CO_2\cdot C_2H_5)\cdot CH(CH_3)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ *(S. 811). B.* Neben anderen Verbindungen bei der Methylierung des Diacetbernsteinsäureesters mit Natriumäthylat und Methyljodid in alkoh. Lösung (WILLSTÄTTER, CLARKE, *B.* **47**, 294). — $D_4^{17,5}$: 1,0620.

6. ***1-Oxo-pentan-dicarbonsäure-(2.3), α-Äthyl-α'-formyl-bernsteinsäure*** $C_7H_{10}O_5 = HO_2C\cdot CH(CHO)\cdot CH(C_2H_5)\cdot CO_2H$ bezw. ***1-Oxy-penten-(1)-dicarbonsäure-(2.3), α-Äthyl-α'-oxymethylen-bernsteinsäure*** $HO_2C\cdot C(:CH\cdot OH)\cdot CH(C_2H_5)\cdot CO_2H$.

Diäthylester $C_{11}H_{18}O_5 = C_2H_5\cdot O_2C\cdot CH(CHO)\cdot CH(C_2H_5)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ bezw. $C_2H_5\cdot O_2C\cdot C(:CH\cdot OH)\cdot CH(C_2H_5)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. Der Enolgehalt (durch Bromtitration ermittelt) beträgt

einige Stunden nach der Destillation ca. 35%, in alkoh. Lösung nach 27 Stdn. 23,5%, nach 3 Wochen 17,2% (CARRIÈRE, *C. r.* **158**, 1429; *A. ch.* [9] **17**, 62). — *B.* Aus Äthylbernsteinsäure-diäthylester, Ameisensäureäthylester und Natriumäthylat in absol. Äther (C., *A. ch.* [9] **17**, 61). — Siedet unter 15 mm Druck bei 145—170° (C., *A. ch.* [9] **17**, 62).

7. ***3-Oxo-pentan-dicarbonsäure-(2.4), β-Oxo-α.α'-dimethyl-glutarsäure, α.α'-Dimethyl-aceton-α.α'-dicarbonsäure*** $C_7H_{10}O_5$ = $HO_2C\cdot CH(CH_3)\cdot CO\cdot CH(CH_3)\cdot CO_2H$.

Dimethylester $C_9H_{14}O_5$ = $CH_3\cdot O_2C\cdot CH(CH_3)\cdot CO\cdot CH(CH_3)\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Man läßt eine Lösung von 13,2 g Natrium in 130 cm³ Methanol in ein auf dem Wasserbad erwärmtes Gemisch von 50 g Acetondicarbonsäuredimethylester, 83 g Methyljodid und 50 g Methanol eintropfen (SCHROETER, *B.* **49**, 2711). — Kp_9: 125°. — Gibt mit Schwefelsäuremonohydrat 1.3-Dimethyl-cyclobutandion-(2.4)-carbonsäure-(1)-methylester und α.α'-Dimethoxy-β.β'-dimethyl-γ-pyron. Bei Einw. von rauchender Schwefelsäure mit 13% SO_3 in der Kälte entsteht eine Verbindung $C_8H_{10}O_7S$ (Krystalle aus wäßr. Aceton; F: 67—68°; bei Zimmertemperatur nur kurze Zeit haltbar).

Diäthylester $C_{11}H_{18}O_5$ = $C_2H_5\cdot O_2C\cdot CH(CH_3)\cdot CO\cdot CH(CH_3)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ *(S. 811)*. Kp_{12}: 128° (SCHROETER, *B.* **49**, 2711). — Liefert bei der Einw. von Schwefelsäuremonohydrat 1.3-Dimethyl-cyclobutandion-(2.4)-carbonsäure-(1)-äthylester und α.α'-Diäthoxy-β.β'-dimethyl-γ-pyron (SCH., *B.* **49**, 2715; vgl. SCH., STASSEN, *B.* **40**, 1607).

β-Oxo-α-methyl-γ-cyan-n-valeriansäureäthylester $C_9H_{13}O_3N$ = $CH_3\cdot CH(CN)\cdot CO\cdot CH(CH_3)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ [1]). *B.* Aus β-Imino-α-methyl-γ-cyan-n-valeriansäureäthylester durch Einw. von Kalilauge (THORPE, *Soc.* **101**, 257). — Kp_{20}: 135—136°. Leicht löslich in Kalilauge. Gibt mit alkoh. $FeCl_3$-Lösung eine dunkelrote Färbung. — Wird durch Alkalien zu Methylmalonsäure und Propionsäure hydrolysiert (TH., *Soc.* **101**, 253).

β-Imino-α-methyl-γ-cyan-n-valeriansäureäthylester $C_9H_{14}O_2N_2$ = $CH_3\cdot CH(CN)\cdot C(:NH)\cdot CH(CH_3)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus β-Imino-α.α'-dimethyl-α-cyan-glutarsäurediäthylester durch Einw. von Natriumäthylat (THORPE, *Soc.* **101**, 256; Priv.-Mitt.; vgl. BARON, REMFRY, THORPE, *Soc.* **85**, 1755); tritt deshalb bei der Einw. von Natriumäthylat und Methyljodid auf β-Imino-α-cyan-glutarsäurediäthylester auf (TH., *Soc.* **101**, 253; vgl. B., R., TH.). — Prismen (aus Alkohol). F: 114—115° (TH., *Soc.* **101**, 256). — Wird durch verd. Salzsäure langsam hydrolysiert; gibt mit Kalilauge β-Oxo-α-methyl-γ-cyan-n-valeriansäureäthylester (TH., *Soc.* **101**, 257).

Azin des α.α'-Dimethyl-aceton-α.α'-dicarbonsäure-äthylester-hydrazids $C_{18}H_{32}O_6N_6$ = $[H_2N\cdot NH\cdot CO\cdot CH(CH_3)][C_2H_5\cdot O_2C\cdot CH(CH_3)]C:N\cdot N:C[CH(CH_3)\cdot CO_2\cdot C_2H_5]\cdot CH(CH_3)\cdot CO\cdot NH\cdot NH_2$. *B.* Aus 1.3-Dimethyl-cyclobutandion-(2.4)-carbonsäure-(1)-äthylester und Hydrazinhydrat in methylalkoholischer Lösung (SCHROETER, *B.* **49**, 2721). — Nadeln (aus Wasser). F: 134°. Schwer löslich in organischen Lösungsmitteln.

8. ***2-Oxo-3-methyl-butan-dicarbonsäure-(1.1), Isobutyrylmalonsäure*** $C_7H_{10}O_5$ = $(CH_3)_2CH\cdot CO\cdot CH(CO_2H)_2$.

Methylester-nitril, Isobutyrylcyanessigsäuremethylester $C_8H_{11}O_3N$ = $(CH_3)_2CH\cdot CO\cdot CH(CN)\cdot CO_2\cdot CH_3$ *(S. 811)*. *B.* {Durch Einw. .... (GUINCHANT, *C. r.* **121**, 72; *Bl.* [3] **13**, 1034}; *A. ch.* [9] **9**, 67). — Sehr wenig löslich in Wasser; zerfließt in Äther-Dampf. Wärmetönung der Auflösung in Natronlauge, der Auflösung des Natriumsalzes in Wasser und der Umsetzung des Natriumsalzes mit $CuSO_4$ in Wasser: G., *A. ch.* [9] **9**, 120. — $NaC_8H_{10}O_3N + H_2O$. Wird bei 100° wasserfrei und zieht an der Luft rasch wieder Wasser an (G., *A. ch.* [9] **9**, 68). Elektrische Leitfähigkeit der wäßr. Lösung bei 25°: G., *A. ch.* [9] **9**, 106. — $Cu(C_8H_{10}O_3N)_2$. Hellgrüne Blättchen (aus Alkohol). Unlöslich in Wasser, sehr wenig löslich in Äther, leichter in Chloroform (G., *A. ch.* [9] **9**, 68).

Äthylester-nitril, Isobutyrylcyanessigsäureäthylester $C_9H_{13}O_3N$ = $(CH_3)_2CH\cdot CO\cdot CH(CN)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ *(S. 811)*. *B.* Aus β-Imino-α-cyan-isocapronsäureäthylester (S. 283) bei gelindem Erwärmen mit Kalilauge (CAMPBELL, THORPE, *Soc.* **97**, 1311). — Kp_{20}: 135—137°. — Löslich in Sodalösung unter CO_2-Entwicklung. Beim Kochen mit wäßr. Kalilauge entstehen NH_3, Isobuttersäure und Malonsäure. $FeCl_3$ färbt die alkoh. Lösung tiefrot. — $AgC_9H_{12}O_3N$. Mikrokrystallinisches Pulver.

---

[1]) Es erscheint nicht ausgeschlossen, daß diese Verbindung mit dem α-Propionyl-α-cyan-propionsäureäthylester $CH_3\cdot CH_2\cdot CO\cdot C(CH_3)(CN)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ *(Hptw. S. 810)* identisch ist, da dieser bei der Säurespaltung wohl gleichfalls Methylmalonsäure und Propionsäure geben würde und da die beiden entsprechenden Imide (s. o. und *Hptw. S. 811)* aus dem gleichen β-Imino-α.α'-dimethyl-α-cyan-glutarsäure-diäthylester entstehen und ähnliche Schmelzpunkte (114° bezw. 119°) haben. Welche der beiden Konstitutions-Formeln dann die richtige ist, bleibt natürlich offen.

β-Imino-α-cyan-isocapronsäureäthylester $C_9H_{14}O_2N_2 = (CH_3)_2CH \cdot C(:NH) \cdot CH(CN) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Aus β-Imino-α.α-dimethyl-α'-cyan-glutarsäuremonoäthylester (S. 295) beim Erhitzen auf 150° (CAMPBELL, THORPE, *Soc.* **97**, 1311). — Tafeln (aus verd. Alkohol). F: 121°. — Gibt bei gelindem Erwärmen mit Kalilauge Isobutyrylcyanessigsäureäthylester.

9. ***1-Oxo-2.2-dimethyl-propan-dicarbonsäure-(1.3), α-Oxo-β.β-dimethyl-glutarsäure*** $C_7H_{10}O_5 = HO_2C \cdot CO \cdot C(CH_3)_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ und deren ***Hydrat, 1.1-Dioxy-2.2-dimethyl-propan-dicarbonsäure-(1.3), α.α-Dioxy-β.β-dimethyl-glutarsäure*** $C_7H_{12}O_6 = HO_2C \cdot C(OH)_2 \cdot C(CH_3)_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ *(S. 811)*. Zur Bildung aus 5.5-Dimethyl-bicyclo-[0.1.2]-pentanon-(3)-carbonsäure-(1) (Syst. No. 1285) durch Oxydation mit $KMnO_4$ in soda-alkalischer Lösung (PERKIN, THORPE, *Soc.* **79**, 781) vgl. TOIVONEN, *A.* **419**, 186, 214. — Krystalle der Zusammensetzung $C_7H_{12}O_6$ (aus Wasser, Chloroform oder Benzol + Chloroform). F: 85°. Geht im Vakuumexsiccator in die sehr hygroskopische Säure $C_7H_{10}O_5$ vom Schmelzpunkt 99° über, die an der Luft die Säure $C_7H_{12}O_6$ zurückbildet. — Gibt bei der Oxydation mit rauchender Salpetersäure oder beim Schmelzen mit KOH α.α-Dimethyl-bernsteinsäure.

10. ***1-Oxo-2-methyl-butan-dicarbonsäure-(1.2), α'-Oxo-α-methyl-α-äthyl-bernsteinsäure, Methyläthyloxalessigsäure*** $C_7H_{10}O_5 = HO_2C \cdot CO \cdot C(CH_3)(C_2H_5) \cdot CO_2H$.

Diäthylester, Methyläthyloxalessigsäurediäthylester $C_{11}H_{18}O_5 = C_2H_5 \cdot O_2C \cdot CO \cdot C(CH_3)(C_2H_5) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ *(S. 812)*. *B.* Aus 500 g Oxalpropionsäurediäthylester, 153 g alkoholfreiem Natriumäthylat und 700 g Äthyljodid; Ausbeute 70% der Theorie (NEUBERG, PETERSON, *Bio. Z.* **67**, 39). — Kp_{13}: 132—135°. — Überführung in Methyläthylbrenztraubensäure: N., P.

Äthylester-nitril, Methyläthylcyanbrenztraubensäureäthylester $C_9H_{13}O_3N = CH_3 \cdot CH_2 \cdot C(CH_3)(CN) \cdot CO \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Durch mehrtägiges Kochen der Kaliumverbindung des Propionitriloxalsäureäthylesters mit Äthyljodid in Alkohol (WISLICENUS, SILBERSTEIN, *B.* **43**, 1835). — Kp_{24}: 130°. — Zerfällt beim Kochen mit Kalilauge in Oxalsäure und Methyläthylessigsäure; beim Kochen mit verd. Schwefelsäure entsteht Methyläthylbrenztraubensäure.

11. ***2-Oxo-pentan-dicarbonsäure-(3.3), Äthylacetylmalonsäure*** $C_7H_{10}O_5 = CH_3 \cdot CO \cdot C(C_2H_5)(CO_2H)_2$.

Diäthylester $C_{11}H_{18}O_5 = CH_3 \cdot CO \cdot C(C_2H_5)(CO_2 \cdot C_2H_5)_2$ *(S. 812)*. *B.* {Man schüttelt ..... (MICHAEL, *Am.* **14**, 503}; v. AUWERS, AUFFENBERG, *B.* **50**, 942). — Kp_{16}: 130—131°. $D_4^{19,25}$: 1,0542. $n_\alpha^{19,25}$: 1,4318; $n_D^{19,25}$: 1,434; $n_\beta^{19,25}$: 1,4397; $n_\gamma^{19,25}$: 1,4444.

6. Oxocarbonsäuren $C_8H_{12}O_5$.

1. ***5-Oxo-hexan-dicarbonsäure-(1.4), α-Acetyl-adipinsäure*** $C_8H_{12}O_5 = CH_3 \cdot CO \cdot CH(CO_2H) \cdot [CH_2]_3 \cdot CO_2H$.

Diäthylester $C_{12}H_{20}O_5 = CH_3 \cdot CO \cdot CH(CO_2 \cdot C_2H_5) \cdot [CH_2]_3 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ *(S. 813)*. *B.* Bildet sich anscheinend aus 2.7-Dioxo-heptan-carbonsäure-(3)-äthylester (?) (S. 264) durch Oxydation mit CrO_3 in Essigsäure und Veresterung des Reaktionsprodukts mit alkoh. Schwefelsäure (PERKIN, *Soc.* **99**, 739). — Kp_{25}: 180—182°. — Gibt mit $FeCl_3$ in Alkohol Violettfärbung.

Äthylester-nitril, α-Acetyl-δ-cyan-n-valeriansäureäthylester $C_{10}H_{15}O_3N = CH_3 \cdot CO \cdot CH(CO_2 \cdot C_2H_5) \cdot [CH_2]_3 \cdot CN$. *B.* Aus γ-Brom-butyronitril und Natrium-acetessigester in absol. Alkohol (DERICK, HESS, *Am. Soc.* **40**, 548). — Zähe Flüssigkeit von unangenehmem Geruch. Kp_3: ca. 154°; zersetzt sich beim Erhitzen unter gewöhnlichem Druck. Löslich in den meisten organischen Lösungsmitteln. — Liefert beim Kochen mit Salzsäure δ-Acetyl-n-valeriansäure.

2. ***5-Oxo-hexan-dicarbonsäure-(1.3), α-Acetonyl-glutarsäure*** $C_8H_{12}O_5 = CH_3 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH(CO_2H) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. *B.* Aus dl-3-Methyl-cyclohexen-(3)-carbonsäure-(1) durch Einw. von Ozon in sodaalkalischer Lösung und Behandlung des Reaktionsproduktes mit $KMnO_4$ bei 0° (HAWORTH, PERKIN, *Soc.* **103**, 2229). — Sirup. — Liefert bei der Oxydation mit alkal. NaOBr-Lösung Bromoform und Butan-tricarbonsäure-(1.2.4).

Diäthylester $C_{12}H_{20}O_5 = CH_3 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH(CO_2 \cdot C_2H_5) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. Kp_{18}: 175° (H., P.).

3. ***4-Oxo-2-methyl-pentan-dicarbonsäure-(1.1)*** $C_8H_{12}O_5 = CH_3 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot CH(CO_2H)_2$.

Äthylester-nitril, β-Methyl-γ-acetyl-α-cyan-buttersäureäthylester $C_{10}H_{15}O_3N = CH_3 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot CH(CN) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Durch Umsetzung von Natrium-cyanessig-

ester mit Methyl-[β-brom-propyl]-keton oder mit Methylpropenylketon (WOHL, MAAG, B. 43, 3283). — Kp_{14}: 156—158°. — Gibt mit 5 n-Natronlauge ein Produkt, das beim Erhitzen im Vakuum auf 180—200° das Nitril der β-Methyl-γ-acetyl-buttersäure liefert.

Amid-nitril, β-Methyl-γ-acetyl-α-cyan-buttersäureamid $C_8H_{12}O_2N_2 = CH_3 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot CH(CN) \cdot CO \cdot NH_2$. B. Aus dem Äthylester-nitril und wäßr. Ammoniak (WOHL, MAAG, B. 43, 3286). — Krystalle (aus Alkohol oder Wasser). F: 134°.

4. ***5-Oxo-hexan-dicarbonsäure-(2.4), α-Methyl-α'-acetyl-glutarsäure*** $C_8H_{12}O_5 = CH_3 \cdot CO \cdot CH(CO_2H) \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot CO_2H$.

Diäthylester $C_{12}H_{20}O_5 = CH_3 \cdot CO \cdot CH(CO_2 \cdot C_2H_5) \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. B. Aus Natrium-acetessigester und α-Methyl-acrylsäureäthylester in Alkohol (RUZICKA, Helv. 2, 153). — Kp_{12}: 152—156°. — Liefert beim Kochen mit konz. Salzsäure α-Methyl-γ-acetyl-buttersäure und ihren Äthylester.

5. ***2-Oxo-4-methyl-pentan-dicarbonsäure-(1.1), Isovalerylmalonsäure*** $C_8H_{12}O_5 = (CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH(CO_2H)_2$.

Methylester-nitril, Isovalerylcyanessigsäuremethylester $C_9H_{13}O_3N = (CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH(CN) \cdot CO_2 \cdot CH_3$ *(S. 814)*. 1 g löst sich bei 25° in 2,9 l Wasser (GUINCHANT, A. ch. [9] 9, 132). Elektrolytische Dissoziationskonstante k bei 25°: $7,0 \times 10^{-4}$.

6. ***Diäthyl-oxalessigsäure*** $C_8H_{12}O_5 = HO_2C \cdot CO \cdot C(C_2H_5)_2 \cdot CO_2H$.

Diäthylester $C_{12}H_{20}O_5 = C_2H_5 \cdot O_2C \cdot CO \cdot C(C_2H_5)_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ *(S. 815)*. Ultraviolettes Absorptionsspektrum in Alkohol: HANTZSCH, B. 48, 1408.

7. ***4-Oxo-3-methyl-pentan-dicarbonsäure-(2.3), α.α'-Dimethyl-α-acetyl-bernsteinsäure*** $C_8H_{12}O_5 = CH_3 \cdot CO \cdot C(CH_3)(CO_2H) \cdot CH(CH_3) \cdot CO_2H$.

Dimethylester $C_{10}H_{16}O_5 = CH_3 \cdot CO \cdot C(CH_3)(CO_2 \cdot CH_3) \cdot CH(CH_3) \cdot CO_2 \cdot CH_3$. B. In geringer Menge bei der Einw. von Natriummethylat auf ein Gemisch von α-Brom-propionsäuremethylester und α-Methyl-acetessigsäuremethylester (WILLSTÄTTER, BROSSA, B. 44, 2192). — D_4^0: 1,157.

Bei der Einw. von Natriumäthylat auf das Gemisch von α-Brom-propionsäuremethylester und α-Methyl-acetessigsäuremethylester entsteht in besserer Ausbeute ein Gemisch von Methylestern und Äthylestern der α.α'-Dimethyl-α-acetyl-bernsteinsäure, das beim Kochen mit Barytwasser α.β-Dimethyl-lävulinsäure und etwas α.α'-Dimethylbernsteinsäure liefert (W., B.).

7. Oxocarbonsäuren $C_9H_{14}O_5$.

1. ***x-Oxo-heptan-dicarbonsäure-(1.7), x-Oxo-azelainsäure*** $C_9H_{14}O_5 = C_7H_{12}O(CO_2H)_2$. Über die Beziehungen zur δ-Oxo-azelainsäure *(S. 816)*, die ebenfalls den Schmelzpunkt 101—102° aufweisen kann, ist nichts bekannt. — B. In sehr geringer Menge bei der Oxydation von Sebacinsäure mit Salpetersäure (D: 1,41) (BÖDTKER, J. pr. [2] 85, 224). — Krystalle (aus Benzol). F: 101—102°. — Gibt ein schwer lösliches Silbersalz.

2. ***1-Oxo-2.2-dimethyl-pentan-dicarbonsäure-(1.5), α-Oxo-β.β-dimethyl-pimelinsäure*** $C_9H_{14}O_5 = HO_2C \cdot CO \cdot C(CH_3)_2 \cdot [CH_2]_3 \cdot CO_2H$. B. Durch Oxydation von 1.1-Dimethyl-cycloheptanon-(2) mit $KMnO_4$ in alkal. Lösung (TARBOURIECH, C. r. 156, 76). — Hygroskopische Krystalle. F: 67°. Sehr leicht löslich in Wasser. Zersetzt sich im Vakuum bei 220°.

Oxim $C_9H_{15}O_5N = HO_2C \cdot C(:N \cdot OH) \cdot C(CH_3)_2 \cdot [CH_2]_3 \cdot CO_2H$. Schmilzt bei 140—141° und geht hierbei in δ-Methyl-δ-cyan-capronsäure über (T., C. r. 156, 76).

Semicarbazon $C_{10}H_{17}O_5N_3 = H_2N \cdot CO \cdot NH \cdot N:C(CO_2H) \cdot C(CH_3)_2 \cdot [CH_2]_3 \cdot CO_2H$. F: 185° (T., C. r. 156, 76).

3. ***4-Oxo-heptan-dicarbonsäure-(3.5), α.α'-Diäthyl-aceton-α.α'-dicarbonsäure*** $C_9H_{14}O_5 = HO_2C \cdot CH(C_2H_5) \cdot CO \cdot CH(C_2H_5) \cdot CO_2H$.

Dimethylester $C_{11}H_{18}O_5 = CH_3 \cdot O_2C \cdot CH(C_2H_5) \cdot CO \cdot CH(C_2H_5) \cdot CO_2 \cdot CH_3$. B. Aus β-Oxy-α.α'-diäthyl-glutarsäuredimethylester und Chromsäure in Eisessig (SCHROETER, B. 49, 2717). — Nicht ganz rein erhalten. Kp_{12}: 140—144°. — Gibt mit konz. Schwefelsäure 1.3-Diäthyl-cyclobutandion-(2.4)-carbonsäure-(1)-methylester.

Diäthylester $C_{13}H_{22}O_5 = C_2H_5 \cdot O_2C \cdot CH(C_2H_5) \cdot CO \cdot CH(C_2H_5) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ *(S. 817)*. B. Aus 1.3-Diäthyl-cyclobutandion-(2.4)-dicarbonsäure-(1.3)-diäthylester (dimerem Äthylketencarbonsäureäthylester, Syst. No. 1353a) durch Einw. von Wasser (STAUDINGER, B. 44, 527). — Kp_{12}: 150° (SCHROETER, B. 49, 2711). — Gibt bei Einw. von Schwefelsäuremonohydrat 1.3-Diäthyl-cyclobutandion-(2.4)-carbonsäure-(1)-äthylester (Syst. No. 1309) (SCH.), beim Kochen mit Barytwasser Butyron (ST.). Gibt starke $FeCl_3$-Reaktion (ST.).

4. ***5-Oxo-3-methyl-hexan-dicarbonsäure-(1.3), a-Methyl-a-acetonyl-glutarsäure (?)*** $C_9H_{14}O_5 = CH_3\cdot CO\cdot CH_2\cdot C(CH_3)(CO_2H)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO_2H$(?). *B.* Aus dem Ozonid des Kohlenwasserstoffs $C_{10}H_{16}$ von LEBEDEW (Ergw. Bd. I, S. 115) durch Zersetzung mit Wasser und nachfolgende Oxydation mit Silberoxyd (LEBEDEW, Ж. 45, 1318; *C.* **1914** I, 1406). — Nicht rein erhalten. Ölig.

5. ***4-Oxo-2.2-dimethyl-pentan-dicarbonsäure-(1.1)*** $C_9H_{14}O_5 = CH_3\cdot CO\cdot CH_2\cdot C(CH_3)_2\cdot CH(CO_2H)_2$.

Methylester-nitril, $\beta.\beta$-**Dimethyl**-γ-**acetyl**-a-**cyan-buttersäuremethylester** $C_{10}H_{15}O_3N = CH_3\cdot CO\cdot CH_2\cdot C(CH_3)_2\cdot CH(CN)\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Aus Mesityloxyd und Natriumcyanessigsäuremethylester in Alkohol oder Äther (SCHEIBER, MEISEL, *B.* **48**, 264). — Gelbliches Öl. Kp_{13}: 150—151°.

6. ***3-Oxo-4-methyl-hexan-dicarbonsäure-(2.4), a.a'-Dimethyl-a-äthyl-aceton-a.a'-dicarbonsäure*** $C_9H_{14}O_5 = CH_3\cdot CH_2\cdot C(CH_3)(CO_2H)\cdot CO\cdot CH(CH_3)\cdot CO_2H$.

Diäthylester $C_{13}H_{22}O_5 = CH_3\cdot CH_2\cdot C(CH_3)(CO_2\cdot C_2H_5)\cdot CO\cdot CH(CH_3)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Durch Kochen von 1.3-Dimethyl-cyclobutandion-(2.4)-carbonsäure-(1)-äthylester mit Natriumäthylat und Äthyljodid in Alkohol (SCHROETER, *B.* **49**, 2720). — Kp_{15}: 150°.

7. ***1-Oxo-2.2.3-trimethyl-butan-dicarbonsäure-(1.3), a'-Oxo-a.a.β.β-tetramethyl-glutarsäure*** $C_9H_{14}O_5 = HO_2C\cdot CO\cdot C(CH_3)_2\cdot C(CH_3)_2\cdot CO_2H$ [1]). *B.* Aus 4-Brom-2.2.3.3-tetramethyl-bicyclo-[0.1.2]-pentanol-(1)-on-(5) (Syst. No. 740) durch Oxydation mit $KMnO_4$ in alkal. Lösung (FRANCIS, WILLSON, *Soc.* **103**, 2243). — Krystalle (aus Toluol). F: 139°. Leicht löslich in Wasser. — Liefert bei Reduktion mit Natriumamalgam in alkal. Lösung das Lacton der a'-Oxy-$a.a.\beta.\beta$-tetramethyl-glutarsäure. Gibt mit konz. Schwefelsäure bei 80° Tetramethylbernsteinsäure. — $Ag_2C_9H_{12}O_5$.

Dimethylester $C_{11}H_{18}O_5 = CH_3\cdot O_2C\cdot CO\cdot C(CH_3)_2\cdot C(CH_3)_2\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Aus der Säure und Diazomethan in Äther (FRANCIS, WILLSON, *Soc.* **103**, 2243). — Krystalle (aus Benzol und Petroläther). F: 93—97°. Kp_{50}: 160°.

8. Oxocarbonsäuren $C_{10}H_{16}O_5$.

1. ***Isooxycamphersäure, „Isoketocamphersäure"*** $C_{10}H_{16}O_5 = CH_3\cdot CO\cdot C(CH_3)_2\cdot CH(CH_2\cdot CO_2H)_2$ *(S. 820)*. *B.* Neben anderen Produkten bei der Oxydation der linksdrehenden Oxocarbonsäure $C_{10}H_{16}O_3$ aus a-Campholensäure *(Hptw. Bd. X, S. 625)* mit Chromschwefelsäuregemisch (TIEMANN, *B.* **29**, 3024).

2. ***6-Oxo-2-methyl-heptan-dicarbonsäure-(2.3) oder 5-Oxo-2-methyl-hexan-carbonsäure-(2)-essigsäure-(3)*** $C_{10}H_{16}O_5 = CH_3\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH(CO_2H)\cdot C(CH_3)_2\cdot CO_2H$ oder $CH_3\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH(CH_2\cdot CO_2H)\cdot C(CH_3)_2\cdot CO_2H$.

Mononitril $C_{10}H_{15}O_3N = CH_3\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH(CO_2H)\cdot C(CH_3)_2\cdot CN$ oder $CH_3\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH(CH_2\cdot CO_2H)\cdot C(CH_3)_2\cdot CN$. *B.* Aus Dioxydihydro-$a$-fencholensäurenitril (Syst. No. 1100) durch Oxydation mit wäßr. $KMnO_4$-Lösung (WALLACH, WIENHAUS, *A.* **379**, 210). — Nicht isoliert.

Oxim des Mononitrils $C_{10}H_{16}O_3N_2 = CH_3\cdot C(:N\cdot OH)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH(CO_2H)\cdot C(CH_3)_2\cdot CN$ oder $CH_3\cdot C(:N\cdot OH)\cdot CH_2\cdot CH(CH_2\cdot CO_2H)\cdot C(CH_3)_2\cdot CN$. F: 260—262° (Zers.) (WA., WIE.).

Semicarbazon des Mononitrils $C_{11}H_{18}O_3N_4 = CH_3\cdot C(:N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH(CO_2H)\cdot C(CH_3)_2\cdot CN$ oder $CH_3\cdot C(:N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2)\cdot CH_2\cdot CH(CH_2\cdot CO_2H)\cdot C(CH_3)_2\cdot CN$. F: 190—192° (Zers.) (WA., WIE.).

3. ***4-Oxo-3-methyl-heptan-dicarbonsäure-(3.5), a-Methyl-a.a'-diäthyl-aceton-a.a'-dicarbonsäure*** $C_{10}H_{16}O_5 = CH_3\cdot CH_2\cdot CH(CO_2H)\cdot CO\cdot C(CH_3)(CO_2H)\cdot CH_2\cdot CH_3$.

Diäthylester $C_{14}H_{24}O_5 = CH_3\cdot CH_2\cdot CH(CO_2\cdot C_2H_5)\cdot CO\cdot C(CH_3)(CO_2\cdot C_2H_5)\cdot CH_2\cdot CH_3$. *B.* Aus 1.3-Diäthyl-cyclobutandion-(2.4)-carbonsäure-(1)-äthylester mit Natriumäthylat und Methyljodid (SCHROETER, *B.* **49**, 2720). — Kp_{15}: 152°.

9. Oxocarbonsäuren $C_{11}H_{18}O_5$.

1. ***4-Oxo-3-äthyl-heptan-dicarbonsäure-(3.5), a.a.a'-Triäthyl-aceton-a.a'-dicarbonsäure*** $C_{11}H_{18}O_5 = HO_2C\cdot C(C_2H_5)_2\cdot CO\cdot CH(C_2H_5)\cdot CO_2H$.

Diäthylester $C_{15}H_{26}O_5 = C_2H_5\cdot O_2C\cdot C(C_2H_5)_2\cdot CO\cdot CH(C_2H_5)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ *(S. 821)*. *B.* Aus 1.3-Diäthyl-cyclobutandion-(2.4)-carbonsäure-(1)-äthylester durch Einw. von Natriumäthylat und Äthyljodid (SCHROETER, *B.* **49**, 2720). — Kp_{13}: 163°.

---

[1]) Vgl. dazu auch nach dem Literatur-Schlußtermin des Ergänzungswerkes [1. I. 1920] INGOLD, SHOPPEE, *Soc.* **1928**, 365, 406.

2. ***4-Oxo-2.6-dimethyl-heptan-dicarbonsäure-(2.6), γ-Oxo-a.a.a'.a'-tetramethyl-pimelinsäure, Phoronsäure*** $C_{11}H_{18}O_5 = HO_2C\cdot C(CH_3)_2\cdot CH_2\cdot CO\cdot CH_2\cdot C(CH_3)_2\cdot CO_2H$.

Phoronsäureanhydrid $C_{11}H_{16}O_4$ =

```
(CH3)2C—CH2     CH2—C(CH3)2
   |       \ C /          |
   CO—O    /   \  O——CO
```

(Dilacton der γ.γ-Dioxy-*a.a.a'.a'*-tetramethyl-pimelinsäure) *(S. 821)*. Gibt mit kaltem alkoholischem Ammoniak Phoronsäureimid (s. u.) (PINNER, *B.* **14**, 1080), mit alkoh. Methylaminlösung in der Kälte das Methylaminsalz des Phoronsäuremonomethylamids (Syst. No. 335), bei 100° Phoronsäure-anhydro-bis-methylamid (Syst. No. 335) (MILIKAN, *R.* **31**, 295).

Phoronsäuredimethylester $C_{13}H_{22}O_5 = CH_3\cdot O_2C\cdot C(CH_3)_2\cdot CH_2\cdot CO\cdot CH_2\cdot C(CH_3)_2\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Aus Phoronsäure durch Erhitzen mit Methanol und konz. Schwefelsäure (MILIKAN, *R.* **31**, 289). — Nadeln (aus wäßr. Methanol). F: 30°. Löslich in Methanol, Benzol, Chloroform, Petroläther. — Liefert mit methylalkoholischem Ammoniak bei 100° Phoronsäureanhydrodiamid (s. u.), mit alkoh. Methylaminlösung bei 100° Phoronsäure-anhydro-bis-methylamid (Syst. No. 335).

Phoronsäureimid, Phoronsäurelacton-anhydroamid $C_{11}H_{17}O_3N$ =

```
(CH3)2C · CH2     CH2·C(CH3)2
   |         \ C /       |
   CO·NH     /   \ O——CO
```

(S. 822). Liefert mit alkoh. Ammoniak bei 100° Phoronsäureanhydrodiamid (MILIKAN, *R.* **31**, 294).

Phoronsäure-anhydrodiamid $C_{11}H_{18}O_2N_2$ =

```
(CH3)2C · CH2     CH2·C(CH3)2
   |         \ C /       |
   CO·NH     /   \ NH·CO
```

(S. 822). *B.* Aus Phoronsäuredimethylester und methylalkoholischem Ammoniak bei 100° (MILIKAN, *R.* **31**, 287, 290). — F: 326—327° (Zers.).

Diacetylderivat $C_{15}H_{22}O_4N_2$ =

```
(CH3)2C————————CH2     CH2————————C(CH3)2
   |                \ C /                |
   CO·N(CO·CH3)     /   \ N(CO·CH3)·CO
```

. *B.* Aus Phoronsäure-anhydrodiamid und Acetanhydrid (MILIKAN, *R.* **31**, 292). — Krystalle (aus Petroläther). F: 89—90°. Leicht löslich in Alkohol und Benzol, weniger in Petroläther.

3. ***4-Oxo-2.6-dimethyl-heptan-dicarbonsäure-(3.5), a.a'-Diisopropyl-aceton-a.a'-dicarbonsäure*** $C_{11}H_{18}O_5 = (CH_3)_2CH\cdot CH(CO_2H)\cdot CO\cdot CH(CO_2H)\cdot CH(CH_3)_2$.

Diäthylester $C_{15}H_{26}O_5 = (CH_3)_2CH\cdot CH(CO_2\cdot C_2H_5)\cdot CO\cdot CH(CO_2\cdot C_2H_5)\cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Durch Einw. von Natriumäthylat auf ein Gemisch aus Acetondicarbonsäurediäthylester, Isopropyljodid und Alkohol (SCHROETER, *B.* **49**, 2711). — Kp_{16}: 162°.

b) Oxo-carbonsäuren $C_nH_{2n-6}O_5$.

1. Oxoäthylendicarbonsäure, Ketendicarbonsäure $C_4H_2O_5 = OC:C(CO_2H)_2$.

Diäthylester $C_8H_{10}O_5 = OC:C(CO_2\cdot C_2H_5)_2$. *B.* Durch Erhitzen von Oxodiazobernsteinsäurediäthylester in Xylol in Gegenwart von Platin (STAUDINGER, HIRZEL, *B.* **49**, 2527; **50**, 1033). — Leicht bewegliche Flüssigkeit. F: 0—1°. Kp_{10}: 115—116°; $Kp_{0,3}$: 85—87°. Leicht löslich in indifferenten Lösungsmitteln. — Polymerisiert sich bei längerem Erhitzen auf 100° zu einem dimeren Produkt [Cyclobutandion-(2.4)-tetracarbonsäure-(1.1.3.3)-tetraäthylester?], das sich bei der Destillation im Vakuum bei ca. 150° wieder zu Ketendicarbonsäurediäthylester entpolymerisiert und beim Schütteln der äther. Lösung mit Wasser Acetontetracarbonsäuretetraäthylester liefert. Zersetzt sich bei 180° unter Bildung von Methantricarbonsäuretriäthylester. Wird von trocknem Sauerstoff bei gewöhnlicher Temperatur nicht verändert; bei 100° entsteht ein gelbes Öl, das neben anderen Produkten Methantricarbonsäuretriäthylester enthält. Ist äußerst empfindlich gegen Einw. von Wasser, wobei primär Methantricarbonsäurediäthylester entsteht, der sich unter Bildung von Malonester zersetzt. Liefert mit Alkohol Methantricarbonsäuretriäthylester. Gibt mit Anilin Methantricarbonsäurediäthylesteranilid. Gibt mit Benzophenonanil ein bei 121° schmelzendes Produkt, das beim Aufbewahren oder Umkrystallisieren in Methantricarbonsäurediäthylesteranilid übergeht (ST., *B.* **50**, 1041).

2. Oxocarbonsäuren $C_6H_6O_5$.

1. ***1-Oxo-buten-(2)-dicarbonsäure-(1.3)***, 2-Methyl-penten-(2)-on-(4)-disäure $C_6H_6O_5 = HO_2C\cdot C(CH_3):CH\cdot CO\cdot CO_2H$ *(S. 825)*. Der „Diäthylester" $C_{10}H_{14}O_5$ ist als 4-Äthoxy-5-oxo-2-methyl-dihydrofuran-carbonsäure-(2)-äthylester

```
C2H5·O·C=====CH
      |        |
     OC——O——C(CH3)·CO2·C2H5
```

erkannt worden (GAULT, *C. r.* **164**, 440).

2. ***4-Oxo-buten-(1)-dicarbonsäure-(1.3), α-Formyl-glutaconsäure*** bezw. ***4-Oxy-butadien-(1.3)-dicarbonsäure-(1.3), α-Oxymethylen-glutaconsäure*** $C_6H_6O_5$ = $HO_2C \cdot CH(CHO) \cdot CH:CH \cdot CO_2H$ bezw. $HO_2C \cdot C(:CH \cdot OH) \cdot CH:CH \cdot CO_2H$.

α-Formyl-glutaconsäurediäthylester bezw. **α-Oxymethylen-glutaconsäurediäthylester** $C_{10}H_{14}O_5$ = $C_2H_5 \cdot O_2C \cdot CH(CHO) \cdot CH:CH \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ bezw. $C_2H_5 \cdot O_2C \cdot C(:CH \cdot OH) \cdot CH:CH \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ *(S. 826)*. Die beim längeren Aufbewahren, beim Erwärmen auf Wasserbadtemperatur oder bei Einw. von Feuchtigkeit entstehende „ölige Form" (WISLICENUS, BINDEMANN, *A.* **316**, 30) ist als ein Dimeres von der Formel $C_{20}H_{28}O_{10}$ (s. u.) erkannt worden (WISLICENUS, v. WRANGELL, *A.* **381**, 367). Die Polymerisation wird durch Anwesenheit von Benzol stark verzögert und durch Säuren völlig verhindert (W., v. W.). Zerfällt beim Erhitzen im Vakuum in Trimesinsäuretriäthylester, Essigester und Ameisensäure. Gibt mit Kaliumäthylat in alkoholisch-ätherischer Lösung Trimesinsäuretriäthylester. Beim Einleiten von Chlor in die Lösung in Chloroform entsteht unter Anlagerung von 2 Atomen Chlor ein Produkt, welches bei der Destillation im Vakuum in 3.4-Dichlor-3.4-dihydro-cumalin-carbonsäure-(5)-äthylester(?) übergeht; bei Einw. von 2 Atomen Brom entsteht 1.2-Dibrom-4-oxo-butan-dicarbonsäure-(1.3)-diäthylester (W., v. W., *A.* **381**, 380). — Benzoat, p-Nitro-benzoat und Phenylcarbamat der Enolform s. Syst. No. 906, 938 bezw. 1625.

Dimerer α-Formyl-glutaconsäurediäthylester $C_{20}H_{28}O_{10}$ [= $C_2H_5 \cdot O_2C \cdot CH_2 \cdot CH:C(CO_2 \cdot C_2H_5) \cdot CH(OH) \cdot CH(CO_2 \cdot C_2H_5) \cdot CH:C(CHO) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$?] [1]). Wurde im *Hptw. Bd. III, S. 826* als ölige Form des monomeren α-Formyl-glutaconsäurediäthylesters beschrieben. — Kryoskopische Mol.-Gew.-Bestimmung in Benzol und Phenol: WISLICENUS, v. WRANGELL, *A.* **381**, 367, 376. *B.* Aus α-Formyl-glutaconsäurediäthylester beim Erwärmen, beim Aufbewahren an feuchter Luft oder in Lösungsmitteln, am besten in feuchtem Äther (W., v. W.). — Sehr leicht löslich in allen organischen Lösungsmitteln außer Petroläther. — Zerfällt im Vakuum bei 120° fast quantitativ in Trimesinsäuretriäthylester, Essigester und Ameisensäure. Reagiert nicht mit Brom, HBr, Phenylhydrazin oder Benzoylchlorid. Gibt mit Phenylisocyanat eine ölige Verbindung $C_{27}H_{33}O_{11}N$. — Über eine Kupferverbindung vgl. W., v. W.

γ-Brom-α-formyl-glutaconsäurediäthylester $C_{10}H_{13}O_5Br$ = $C_2H_5 \cdot O_2C \cdot CH(CHO) \cdot CH:CBr \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ bezw. $C_2H_5 \cdot O_2C \cdot C(:CH \cdot OH) \cdot CH:CBr \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Aus dem Dibromid des α-Formyl-glutaconsäurediäthylesters (S. 280) mit Kaliumäthylat in ätherisch-alkoholischer Lösung (WISLICENUS, v. WRANGELL, *A.* **381**, 382). Entsteht auch aus dem Dibromid des α-Formyl-glutaconsäurediäthylesters beim Aufbewahren im Exsiccator über KOH, gelegentlich auch bei der Destillation kleiner Mengen im Hochvakuum oder in Form des Kupfersalzes beim längeren Schütteln einer Lösung des Dibromids in Chloroform mit Kupferacetatlösung (W., v. W.). — Nadeln (aus Äther). F: 55—56°. Leicht löslich in organischen Lösungsmitteln. — Liefert beim Destillieren 3-Brom-cumalin-carbonsäure-(5)-äthylester. Gibt in alkoh. Lösung mit $FeCl_3$ eine violette Färbung. — $Cu(C_{10}H_{12}O_5Br)_2$. Hellgrüne Prismen (aus Benzol). F: 144—145°.

3. **4-Oxo-penten-(1)-dicarbonsäure-(1.3), α-Acetyl-glutaconsäure** $C_7H_8O_5$ = $HO_2C \cdot CH:CH \cdot CH(CO \cdot CH_3) \cdot CO_2H$.

Diäthylester $C_{11}H_{16}O_5$ = $C_2H_5 \cdot O_2C \cdot CH:CH \cdot CH(CO \cdot CH_3) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Aus Acetessigester und Propiolsäureäthylester in alkoh. Natriumäthylatlösung (SIMONSEN, *Soc.* **97**, 1914). — Angenehm riechendes Öl. Kp_{12}: 158—160°. — Liefert bei der Hydrolyse mit $Ba(OH)_2$ Glutaconsäure und etwas Methyltrimesinsäure. $FeCl_3$ färbt die alkoh. Lösung intensiv purpurviolett.

4. **4-Oxo-2-methyl-penten-(1)-dicarbonsäure-(1.3), β-Methyl-α-acetyl-glutaconsäure, Oxymesitendicarbonsäure** $C_8H_{10}O_5$ = $CH_3 \cdot CO \cdot CH(CO_2H) \cdot C(CH_3):CH \cdot CO_2H$ bezw. $CH_3 \cdot C(OH):C(CO_2H) \cdot C(CH_3):CH \cdot CO_2H$.

Diäthylester $C_{12}H_{18}O_5$ = $C_2H_5 \cdot O_2C \cdot CH(CO \cdot CH_3) \cdot C(CH_3):CH \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Aus Isodehydracetsäureäthylester und Natriumäthylat in Alkohol bei —5° (BLAND, THORPE, *Soc.* **101**, 1565). — Viscose Flüssigkeit. — Wird beim Destillieren in Isodehydracetsäureäthylester zurückverwandelt. $FeCl_3$ färbt die alkoh. Lösung tief purpurrot.

[1]) Über Kondensation substituierter Glutaconsäureester vgl. auch die nach dem Literatur-Schlußtermin des Ergänzungswerkes [1. I. 1920] veröffentlichte Arbeit von INGOLD, PERREN, THORPE, *Soc.* **121**, 1765.

c) Oxo-carbonsäuren $C_nH_{2n-8}O_5$.

1. 3-Oxo-pentadien-(1.4)-dicarbonsäure-(1.5) $C_7H_6O_5 = HO_2C\cdot CH:CH\cdot CO\cdot CH:CH\cdot CO_2H$.

Dimethylester $C_9H_{10}O_5 = CO(CH:CH\cdot CO_2\cdot CH_3)_2$ *(S. 829)*. Geschwindigkeit der Reaktion mit Diphenylketen: STAUDINGER, KON, *A.* **384**, 88.

Diäthylester $C_{11}H_{14}O_5 = CO(CH:CH\cdot CO_2\cdot C_2H_5)_2$ *(S. 829)*. — p-Brom-phenylhydrazon $C_{17}H_{19}O_4N_2Br$. F: 134° (STRAUS, *B.* **51**, 1475).

2. 5-Oxo-nonadien-(1.8)-dicarbonsäure-(4.6), α.α'-Diallyl-aceton-α.α'-dicarbonsäure $C_{11}H_{14}O_5 = CO[CH(CH_2\cdot CH:CH_2)\cdot CO_2H]_2$.

Diäthylester $C_{15}H_{22}O_5 = CO[CH(CH_2\cdot CH:CH_2)\cdot CO_2\cdot C_2H_5]_2$ *(S. 830)*. Kp_{15}: 150° (SCHROETER, *B.* **49**, 2712). — Gibt mit Schwefelsäuremonohydrat 1.3-Diallyl-cyclobutan-dion-(2.4)-carbonsäure-(1)-äthylester (SCH., *B.* **49**, 2718).

4. Oxo-carbonsäuren mit 6 Sauerstoffatomen.

a) Oxo-carbonsäuren $C_nH_{2n-6}O_6$.

1. Dioxoäthandicarbonsäure, Dioxobernsteinsäure, Diketobernsteinsäure $C_4H_2O_6 = HO_2C\cdot CO\cdot CO\cdot CO_2H$ bezw. **symm. Tetraoxyäthandicarbonsäure, Tetraoxybernsteinsäure, Dioxyweinsäure** $C_4H_6O_8 = HO_2C\cdot C(OH)_2\cdot C(OH)_2\cdot CO_2H$ *(S. 830)*. *Darst.* Man setzt zu einem Gemisch von 150 cm³ rauchender Salpetersäure (D: 1,52) und 150 cm³ Salpetersäure (D: 1,42) 150 g pulverisierte Weinsäure und dann unter Rühren 320 cm³ konz. Schwefelsäure zu, mischt nach 2-stdg. Aufbewahren mit gemahlenem Eis, gibt Soda hinzu, bis Malachitgrünpapier nur noch langsam entfärbt wird, und saugt ab; das Filtrat wird nach 24 Stunden erst mit Soda versetzt, bis Kongopapier nicht mehr gebläut wird, und dann mit Wasser, bis das ausgeschiedene Sulfat und Nitrat gelöst ist; nach einiger Zeit wird das abgesetzte Natriumsalz der Dioxyweinsäure abgesaugt; Ausbeute bis zu 225 g Salz (FILIPPO, *R.* **29**, 113). — Dioxyweinsaures Natrium gibt mit wäßrig-ammoniakalischer Ag_2O-Lösung bei 45° Kohlensäure und Oxalsäure (BEHREND, DREYER, *A.* **416**, 214). Dioxyweinsäure liefert beim Kochen mit Eisenalaun in verd. Schwefelsäure im Dunkeln CO_2 und Glyoxylsäure; im Licht bei gewöhnlicher Temperatur wird sie fast quantitativ zu CO_2 oxydiert (BENRATH, *J. pr.* [2] **96**, 197). Liefert mit Harnstoff in alkoh. Salzsäure Glykolurildicarbonsäurediäthylester $OC\langle\begin{matrix}NH-C(CO_2\cdot C_2H_5)\cdot NH\\NH-C(CO_2\cdot C_2H_5)\cdot NH\end{matrix}\rangle CO$ (?) (Syst. No. 4173); mit Harnstoff in Alkohol entsteht eine krystallinische Additionsverbindung, die sich beim Erhitzen auf 100° unter Bildung von Hydantoin und Harnstoff zersetzt (FENTON, WILKS, *Soc.* **101**, 1581). Eine wäßr. Suspension des Natriumsalzes entwickelt mit Hefe CO_2 (NEUBERG, KARCZAG, *Bio. Z.* **37**, 174).

Dioxobernsteinsäurediäthylester $C_8H_{10}O_6 = C_2H_5\cdot O_2C\cdot CO\cdot CO\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ *(S. 833)*. Kp_{13}: 120—122°; Kp_{25}: 142—144°; ändert seine Eigenschaften bei jeder Destillation (v. AUWERS, *B.* **51**, 1121). Dichte und Brechungsindices: v. AU. Entfärbt sich an der Luft unter Wasseraufnahme, das wasserhaltige Produkt liefert über P_2O_5 (FILIPPO, *R.* **29**, 115) oder beim Destillieren unter 12 mm Druck bei 70—75° (ANSCHÜTZ, PARLATO, *B.* **25**, 1978) die gelbe wasserfreie Verbindung zurück.

Oxodiazobernsteinsäurediäthylester, „Diazoketobernsteinsäurediäthylester" $C_8H_{10}O_5N_2 = C_2H_5\cdot O_2C\cdot CO\cdot C(:N:N)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus Diazoessigsäureäthylester und Oxalsäureäthylesterchlorid in absol. Äther unter Eiskühlung (STAUDINGER, BECKER, HIRZEL, *B.* **49**, 1992). — Dickes, hellgelbes Öl. $Kp_{0,05}$: 96—100°. — Verpufft beim Erhitzen im Glührohr. Zerfällt in siedendem Xylol bei Gegenwart von Platin in Ketendicarbonsäurediäthylester, Methantricarbonsäuretriäthylester und Stickstoff (ST., H., *B.* **49**, 2527). Bei Einw. von $NH_4\cdot SH + H_2S$ in alkoh. Lösung entsteht 1.2.3-Thiodiazol-dicarbonsäure-(4.5)-diäthylester (WOLFF, KOPITZSCH, *A.* **383**, 10; vgl. ST., B., H.).

Oxodiazobernsteinsäure-äthylester-chlorid $C_6H_5O_4N_2Cl = ClOC\cdot CO\cdot C(:N:N)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus Oxalylchlorid und Diazoessigsäureäthylester in absol. Äther unter Eiskühlung (STAUDINGER, BECKER, HIRZEL, *B.* **49**, 1992). — Hellgelbes Öl. $Kp_{0,01}$: 84—85°. — Verpufft beim Erhitzen.

2. 1.3-Dioxo-butan-dicarbonsäure-(1.2), α'-Oxo-α-acetyl-bernsteinsäure, Acetyl-oxalessigsäure, α-Oxal-acetessigsäure $C_6H_6O_6 = HO_2C\cdot CO\cdot CH(CO\cdot CH_3)\cdot CO_2H$ bezw. $HO_2C\cdot C(OH):C(CO\cdot CH_3)\cdot CO_2H$.

β-Imino-α-äthoxalyl-buttersäure bezw. **β-Amino-α-äthoxalyl-crotonsäure** $C_8H_{11}O_5N = CH_3\cdot C(:NH)\cdot CH(CO_2H)\cdot CO\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ bezw. $CH_3\cdot C(NH_2):C(CO_2H)\cdot CO\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus β-Amino-α-äthoxalyl-crotonsäureäthylester und 1 Mol 1 n-Natronlauge (BENARY, REITER, SOENDEROP, *B.* **50**, 79). — Prismen (aus Aceton). F: 124° (Zers.). Leicht löslich in Wasser und Alkohol, sehr wenig in Chloroform, unlöslich in Äther, Petroläther, Benzol. — Zersetzt sich beim Erwärmen mit Wasser. Die wäßrige oder alkoholische Lösung gibt mit Eisenchlorid Rotfärbung. Reduziert ammoniakalische Silberlösung. Gibt mit Phenylhydrazin in essigsaurer Lösung 1-Phenyl-4-[α-amino-äthyliden]-pyrazolon-(5)-carbonsäure-(3)-äthylester. — $Cu(C_8H_{10}O_5N)_2 + 2H_2O$. Hellgrün. Zersetzt sich bei 213°.

Äthylester $C_{10}H_{15}O_5N = CH_3\cdot C(:NH)\cdot CH(CO_2\cdot C_2H_5)\cdot CO\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ bezw. $CH_3\cdot C(NH_2):C(CO_2\cdot C_2H_5)\cdot CO\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus β-Amino-crotonsäureäthylester und Oxalsäure-äthylester-chlorid in absol. Äther bei Gegenwart von Pyridin (BENARY, REITER, SOENDEROP, *B.* **50**, 78). — Prismen (aus Alkohol). F: 87° (Zers.). Unlöslich in Petroläther, schwer löslich in heißem Wasser, leicht in Äther, Alkohol, Chloroform. — Gibt mit Eisenchlorid keine Färbung. Reduziert ammoniakalische Silberlösung in der Kälte. Liefert beim Kochen mit Phenylhydrazin in absolut-alkoholischer Lösung die Verbindung

$CH_3\cdot C(:N\cdot NH\cdot C_6H_5)\cdot CH$—$C\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ (Ring: OC—N(C₆H₅)—N) oder $C_2H_5\cdot O_2C\cdot C(:N\cdot NH\cdot C_6H_5)\cdot CH$—$C\cdot CH_3$ (Ring: OC—N(C₆H₅)—N);

reagiert mit Phenylhydrazin in essigsaurer Lösung wie β-Imino-α-äthoxalyl-buttersäure.

3. 2.4-Dioxo-pentan-dicarbonsäure-(3.3), Diacetylmalonsäure $C_7H_8O_6 = (CH_3\cdot CO)_2C(CO_2H)_2$.

Diacetylmalonsäure und ihre Derivate *(S. 838)* werden von v. AUWERS, AUFFENBERG (*B.* **50**, 929) als $CH_3\cdot CO\cdot O\cdot C(CH_3):C(CO_2H)_2$ bezw. Derivate (s. S. 163) aufgefaßt.

4. Oxocarbonsäuren $C_8H_{10}O_6$.

1. ***3.5-Dioxo-hexan-dicarbonsäure-(1.4), α-[β-Carboxy-propionyl]-acetessigsäure*** $C_8H_{10}O_6 = HO_2C\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO\cdot CH(CO\cdot CH_3)\cdot CO_2H$.

Monoäthylester $C_{10}H_{14}O_6 = HO_2C\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO\cdot CH(CO\cdot CH_3)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus Succinylchlorid und 2 Mol Natrium-acetessigester in viel Äther (SCHEIBER, *B.* **44**, 2424). — Prismen (aus Äther). F: 82°. Löslich in den meisten organischen Lösungsmitteln und in Wasser; löslich in Natronlauge und Sodalösung. — Zerfällt beim Aufbewahren allmählich in Bernsteinsäure, Acetessigester, Essigsäure und andere Produkte. Gibt mit $FeCl_3$ in Alkohol eine rote Färbung. Bei der Einw. von Hydroxylamin entsteht 3 (oder 5)-Methyl-5 (oder 3)-[β-carboxy-äthyl]-isoxazol-carbonsäure-(4)-äthylester. Mit Hydrazin erhält man entweder ein Monohydrazon (S. 290) oder 3 (oder 5)-Methyl-5 (oder 3)-[β-carboxy-äthyl]-pyrazol-carbonsäure-(4)-äthylester; letztere Verbindung wird auch bei Einw. von Semicarbazid erhalten. Bei Einw. von 3 Mol Phenylhydrazin entsteht in äther. Lösung das Phenylhydrazinsalz des α-[β-Carboxy-propionyl]-acetessigester-bis-phenylhydrazons, in Eisessig-Lösung der 3 (oder 5)-Methyl-5 (oder 3)-[β-carboxy-äthyl]-1-phenyl-pyrazol-carbonsäure-(4)-äthylester; mit 2 Mol Phenylhydrazin in Eisessig-Lösung entsteht eine Verbindung $C_{14}H_{14}O_2N_2$ (oder $C_{28}H_{28}O_4N_4$) (s. u.) und eine in Alkalien lösliche Verbindung vom Schmelzpunkt 214—215°. — Phenylhydrazinsalz des Bis-phenylhydrazons $C_6H_8N_2 + C_{22}H_{26}O_4N_4$. F: 138° (SCH.).

Verbindung $C_{14}H_{14}O_2N_2$ oder $C_{28}H_{28}O_4N_4$. Mol.-Gew. in Eisessig und Benzol: SCH. — *B.* Aus 1 Mol α-[β-Carboxy-propionyl]-acetessigester und 2 Mol Phenylhydrazin in Eisessig (SCH., *B.* **44**, 2425). — Krystalle (aus Eisessig oder Benzol und Petroläther). F: 157°. Unlöslich in Natronlauge. — Ist indifferent gegen FEHLINGsche Lösung. — $2C_{14}H_{14}O_2N_2 + 2HCl + PtCl_4$. Gelb.

Monoäthylester-monohydrazon $C_{10}H_{16}O_5N_2$ = $HO_2C\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot C(:N\cdot NH_2)\cdot CH(CO\cdot CH_3)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ oder $HO_2C\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO\cdot CH(CO_2\cdot C_2H_5)\cdot C(:N\cdot NH_2)\cdot CH_3$. F: 188° (SCH., *B.* **44**, 2426). — Reduziert FEHLINGsche Lösung.

2. ***2.5-Dioxo-hexan-dicarbonsäure-(3.4), α.α'-Diacetyl-bernsteinsäure, Diacetbernsteinsäure*** $C_8H_{10}O_6$ = $HO_2C\cdot CH(CO\cdot CH_3)\cdot CH(CO\cdot CH_3)\cdot CO_2H$ bezw. desmotrope Formen.

Diacetbernsteinsäurediäthylester $C_{12}H_{18}O_6$ = $C_2H_5\cdot O_2C\cdot CH(CO\cdot CH_3)\cdot CH(CO\cdot CH_3)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ bezw. desmotrope Formen.

a) α_1-Form *(S. 840)*. Gibt mit Ozon ein gelbliches, zähflüssiges Produkt, das bei der Spaltung mit Wasser Oxalsäure, α.β-Dioxo-buttersäureäthylester und geringe Mengen Formaldehyd(?) liefert (SCHEIBER, HEROLD, *A.* **405**, 340).

b) α_3-Form *(S. 841)*. Wird durch Ozon nicht verändert (SCH., H., *A.* **405**, 339).

c) α_4-Form *(S. 841)*. Liefert bei der Spaltung mit Ozon Oxalsäure, Essigsäure, α.β-Dioxo-buttersäureäthylester und Formaldehyd (SCH., H., *A.* **405**, 343).

d) β-Form, meist „Diacetbernsteinsäureester" schlechthin genannt *(S. 841)*. *B.* Entsteht in geringer Menge aus Natriumacetessigester bei der Einw. von N-Brom-phthalimid oder in größerer Menge bei Einw. von N-Brom-succinimid (SCHEIBER, HAUN, *B.* **47**, 3337, 3341). — Der Schmelzpunkt wird durch alkalische Agenzien (z. B. Alkalität des Glases) beeinflußt (DIECKMANN, *B.* **49**, 2210). — Diacetbernsteinsäurediäthylester gibt mit Brom in Chloroform Bis-α.α'-bromacetyl-bernsteinsäurediäthylester (WOLFF, *A.* **399**, 311). Gibt mit CH_3I und Natriumäthylat in heißem Alkohol Methylbernsteinsäurediäthylester, α.α'-Dimethyl-bernsteinsäurediäthylester, α-Methyl-α-acetyl-bernsteinsäurediäthylester, α-Methyl-α'-acetyl-bernsteinsäuremono- und -diäthylester, α.α'-Dimethyl-α-acetyl-bernsteinsäurediäthylester, α-Methyl-α.α'-diacetyl-bernsteinsäurediäthylester, den Dimethyläther des α.α'-Diacetylbernsteinsäurediäthylesters, Carbopyrotritarsäurediäthylester (Syst. No. 2595) und den (nicht in reinem Zustand dargestellten) 1.5-Dimethyl-cyclopenten-(4)-on-(3)-dicarbonsäure-(1.2)-diäthylester, der bei Verseifung und Abspaltung von CO_2 1.2-Dimethyl-cyclopenten-(2)-on-(4) liefert (WILLSTÄTTER, CLARKE, *B.* **47**, 293); die Dinatriumverbindung gibt mit Dimethylsulfat die ölige Form, die Dikaliumverbindung die krystalline Form des Dimethyläthers des α.α'-Diacetyl-bernsteinsäurediäthylesters; beide Formen entstehen nebeneinander bei Einw. von Diazomethan auf den freien Diacetbernsteinsäurediäthylester (W., CL.). Diacetbernsteinsäureester gibt mit Dinatriumcyanamid Isocarbopyrotritarsäureäthylester, mit Mononatriumcyanamid 2.5-Dimethyl-1-cyan-pyrrol-dicarbonsäure-(3.4)-diäthylester (SONN, *B.* **45**, 1958).

Dimethyläther des Diacetbernsteinsäurediäthylesters $C_{14}H_{22}O_6$ = $CH_3\cdot C(O\cdot CH_3):C(CO_2\cdot C_2H_5)\cdot C(CO_2\cdot C_2H_5):C(O\cdot CH_3)\cdot CH_3$ s. S. 186.

Bis-α.α'-bromacetyl-bernsteinsäurediäthylester $C_{12}H_{16}O_6Br_2$ = $C_2H_5\cdot O_2C\cdot CH(CO\cdot CH_2Br)\cdot CH(CO\cdot CH_2Br)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus Diacetbernsteinsäureester und Brom in Chloroform (WOLFF, *A.* **399**, 311). — Gelbliches Öl. — Liefert beim Erhitzen auf 160° Bistetronsäure $\underset{O-CO}{H_2C\cdot CO}\!\!>\!CH\cdot CH\!<\!\!\underset{CO\cdot O}{CO\cdot CH_2}$ (Syst. No. 2797). Gibt mit $FeCl_3$ Rotfärbung.

5. Oxocarbonsäuren $C_9H_{12}O_6$.

1. ***2.6-Dioxo-heptan-dicarbonsäure-(3.5), α.α'-Diacetyl-glutarsäure, Methylen-bis-acetessigsäure*** $C_9H_{12}O_6$ = $CH_2[CH(CO\cdot CH_3)\cdot CO_2H]_2$.

Diäthylester, Methylen-bis-acetessigester $C_{13}H_{20}O_6$ = $CH_2[CH(CO\cdot CH_3)\cdot CO_2\cdot C_2H_5]_2$ *(S. 844)*.

S. 844, Zeile 19 v. u. hinter „1-Methyl-cyclohexen-(1)-on-(3)" schiebe ein „(KNOEVENAGEL, KLAGES, *A.* **281**, *97*)".

2. ***2.5-Dioxo-3-methyl-hexan-dicarbonsäure-(3.4), α-Methyl-α.α'-diacetyl-bernsteinsäure*** $C_9H_{12}O_6$ = $CH_3\cdot CO\cdot C(CH_3)(CO_2H)\cdot CH(CO_2H)\cdot CO\cdot CH_3$.

Diäthylester $C_{13}H_{20}O_6$ = $CH_3\cdot CO\cdot C(CH_3)(CO_2\cdot C_2H_5)\cdot CH(CO_2\cdot C_2H_5)\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Aus 5-Oxo-2.4-dimethyl-4-acetyl-dihydrofuran-carbonsäure-(3)-äthylester (C-Methyl-isocarbopyrotritarsäureäthylester) und Natriumäthylat in trocknem Äther (WILLSTÄTTER, CLARKE, *B.* **47**, 303). Entsteht in geringer Menge bei Einw. von CH_3I auf Diacetbernsteinsäureester und Natriumäthylat in Alkohol (W., C.). — Kp_{11}: 150—160°. D_4^{15}: 1,1168. Leicht löslich in verd. Natronlauge. — Gibt mit $FeCl_3$ eine rotviolette Färbung. Gibt mit Dimethylsulfat und Natriumäthylat in Alkohol 2-Methoxy-5-oxo-4-methyl-hexen-(2)-dicarbonsäure-(3.4)-diäthylester (S. 305).

6. Oxocarbonsäuren $C_{10}H_{14}O_6$.

1. ***2.7-Dioxo-octan-dicarbonsäure-(3.6), α.α'-Diacetyl-adipinsäure, Äthylen-bis-acetessigsäure*** $C_{10}H_{14}O_6 = [HO_2C \cdot CH(CO \cdot CH_3) \cdot CH_2—]_2$.

Diäthylester $C_{14}H_{22}O_6 = [C_2H_5 \cdot O_2C \cdot CH(CO \cdot CH_3) \cdot CH_2—]_2$ *(S. 845)*. Liefert bei längerer Einw. von $10^0/_0$iger Schwefelsäure 1-Methyl-2-acetyl-cyclopenten-(1) (Haworth, *Soc.* **103**, 1249).

2. ***3.6-Dioxo-octan-dicarbonsäure-(4.5), α.α'-Dipropionyl-bernsteinsäure*** $C_{10}H_{14}O_6 = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH(CO_2H) \cdot CH(CO_2H) \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_3$.

Diäthylester $C_{14}H_{22}O_6 = [CH_3 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH(CO_2 \cdot C_2H_5)—]_2$. *B.* Durch Einw. von Jod auf die Natriumverbindung des Propionylessigesters; nebenbei entstandene ölige Desmotrope worden durch Schütteln mit verd. Sodalösung in die krystallinische Form umgelagert; Ausbeute $67^0/_0$ der Theorie (Willstätter, Clarke, *B.* **47**, 298). — Tafeln (aus Alkohol). F: 87°. Leicht löslich in Äther, sehr leicht in heißem, schwer in kaltem Alkohol. — Gibt keine Eisenchlorid-Reaktion. Läßt sich durch Auflösen in verd. Natronlauge und Ausfällen mit eiskalter H_2SO_4 in ein öliges Isomeres überführen; dieses verwandelt sich bei der Destillation im Hochvakuum oder beim Schütteln mit verd. Sodalösung in die krystallinische Form. Gibt mit Ammoniumacetat 2.5-Diäthyl-pyrrol-dicarbonsäure-(3.4)-diäthylester. Mit Hydroxylamin entsteht 1-Oxy-2.5-diäthyl-pyrrol-dicarbonsäure-(3.4)-diäthylester. Die Natriumverbindung gibt mit Dimethylsulfat den Dimethyläther des Dipropionylbernsteinsäurediäthylesters (S. 187).

3. ***2.6-Dioxo-4-methyl-heptan-dicarbonsäure-(3.5), Äthyliden-bis-acetessigsäure*** $C_{10}H_{14}O_6 = CH_3 \cdot CH[CH(CO \cdot CH_3) \cdot CO_2H]_2$.

Diäthylester, Äthyliden-bis-acetessigester $C_{14}H_{22}O_6 = CH_3 \cdot CH[CH(CO \cdot CH_3) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5]_2$ *(S. 846)*. Gibt mit Hydroxylaminhydrochlorid in reinem oder verd. Alkohol Äthyliden-bis-methylisoxazolon $CH_3 \cdot CH\left[\begin{array}{l}—CH——C \cdot CH_3 \\ \;\; CO \cdot O \cdot N\end{array}\right]_2$ und wenig Kollidindicarbonsäurediäthylester (Rabe, *A.* **332**, 20; Skraup, *A.* **419**, 8, 54).

4. ***2.5-Dioxo-3-äthyl-hexan-dicarbonsäure-(3.4), α-Äthyl-α.α'-diacetyl-bernsteinsäure*** $C_{10}H_{14}O_6 = HO_2C \cdot C(C_2H_5)(CO \cdot CH_3) \cdot CH(CO \cdot CH_3) \cdot CO_2H$.

Diäthylester $C_{14}H_{22}O_6 = C_2H_5 \cdot O_2C \cdot C(C_2H_5)(CO \cdot CH_3) \cdot CH(CO \cdot CH_3) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Aus 5-Oxo-2-methyl-4-äthyl-4-acetyl-dihydrofuran-carbonsäure-(3)-äthylester (C-Äthyl-isocarbopyrotritarsäureäthylester) und Natriumäthylat in alkoholisch-ätherischer Lösung (Willstätter, Clarke, *B.* **47**, 305). — Kp_{10}: 158—163°. — Die Natriumverbindung gibt mit Dimethylsulfat 2-Methoxy-5-oxo-4-äthyl-hexen-(2)-dicarbonsäure-(3.4)-diäthylester (S. 305).

b) Oxo-carbonsäure $C_nH_{2n-10}O_6$.

Citryliden-bis-acetessigsäure, Citral-bis-acetessigsäure $C_{18}H_{26}O_6 = CH_2{:}C(CH_3) \cdot [CH_2]_3 \cdot C(CH_3){:}CH \cdot CH[CH(CO \cdot CH_3) \cdot CO_2H]_2$ oder $(CH_3)_2C{:}CH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C(CH_3){:}CH \cdot CH[CH(CO \cdot CH_3) \cdot CO_2H]_2$.

Diäthylester, Citral-bis-acetessigester $C_{22}H_{34}O_6 = C_{10}H_{16}[CH(CO \cdot CH_3) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5]_2$. *B.* Aus Citral und Acetessigester bei Gegenwart von Piperidin unterhalb von 0°; Ausbeute $61^0/_0$ der Theorie (Knoevenagel, *J. pr.* [2] **97**, 329). — Krystalle (aus Ligroin). F: 64°. Leicht löslich in Alkohol und Äther. — Liefert beim Erhitzen ein unter 15 mm Druck bei 219° siedendes gelbes Öl. Beim Kochen mit alkoh. Kalilauge entsteht ein cyclisches Keton $C_{16}H_{24}O$ (Syst. No. 640).

Oxim $C_{22}H_{35}O_6N$. Krystalle (aus Alkohol). F: 164° (K., *J. pr.* [2] **97**, 330).

5. Oxo-carbonsäuren mit 7 Sauerstoffatomen.

a) Oxo-carbonsäuren $C_nH_{2n-6}O_7$.

1. **2-Oxo-äthan-tricarbonsäure-(1.1.2), Oxalmalonsäure** bezw. **2-Oxy-äthen-tricarbonsäure-(1.1.2)** $C_5H_4O_7 = HO_2C \cdot CO \cdot CH(CO_2H)_2$ bezw. $HO_2C \cdot C(OH){:}C(CO_2H)_2$ *(S. 849)*. Die Angaben von Kurbein (*M.* **26**, 375) über Oxalmalonsäure und ihr Calciumsalz sind zu streichen (Scholl, Egerer, *A.* **397**, 301).

Trimethylester $C_8H_{10}O_7 = CH_3\cdot O_2C\cdot CO\cdot CH(CO_2\cdot CH_3)_2$ bezw. $CH_3\cdot O_2C\cdot C(OH):C(CO_2\cdot CH_3)_2$. Die Krystalle bestehen aus der reinen Enolform, auch die Benzol-Lösung enthält höchstens 0,04% Keton (Bromtitration); Enolgehalt 2%iger Lösungen bei 18°: in Chloroform 93%, in Aceton 79%, in Eisessig 6,2%(?) (SCHOLL, EGERER, *A*. **397**, 316, 342). — *B*. Aus Dioxalmalonsäuretetramethylester bei Einw. von 1 Mol Methanol in Benzol bei Zimmertemperatur (ca. 30 Tage) oder bei 50° (4—7 Tage) (Ausbeute ca. 50%), oder bei Einw. von 2 Mol Natriummalonsäuredimethylester in Benzol bei 50° (ca. 1 Stde.) (SCH., E., *A*. **397**, 312ff., 336ff.). Aus Oxalsäuremethylesterchlorid und 2 Mol Natriummalonsäuredimethylester in Toluol erst bei 0°, später bei 55° (SCH., E.). — Nadeln (aus Äther). F: 49—50°. Leicht löslich in Äther, Benzol, Chloroform, löslich in 100 Tln. Alkohol von —7°. Gibt in reinem Zustand farblose Lösungen in Natronlauge und Soda (SCH., E., *A*, **397**, 342). — Spaltet beim Erhitzen auf 120° langsam, schneller bei 160—170° CO ab unter quantitativer Bildung von Methantricarbonsäuretrimethylester. Gibt mit $FeCl_3$ in Alkohol eine allmählich verschwindende rote Färbung. Liefert mit Methanol Oxalsäuredimethylester und Malonsäuredimethylester. Die Natriumverbindung gibt mit Oxalsäuremethylesterchlorid Dioxalmalonsäuretetramethylester (SCH., E., *A*. **397**, 342, 344).

Triäthylester $C_{11}H_{16}O_7 = C_2H_5\cdot O_2C\cdot CO\cdot CH(CO_2\cdot C_2H_5)_2$ bezw. $C_2H_5\cdot O_2C\cdot C(OH):C(CO_2\cdot C_2H_5)_2$ *(S. 850)*. Die Angaben von BOUVEAULT (*Bl*. [3] **19**, 78) und KUBBEIN (*M*. **26**, 375) sind zu streichen (SCHOLL, EGERER, *A*. **397**, 301, 319, 345). — Besteht in stark gekühlter alkoholischer Lösung zu ca. 60% aus der Enolform (Bromtitration) (v. AUWERS, AUFFENBERG, *B*. **51**, 1105). — *B*. Das bei der Darstellung nach BOUVEAULT (*Bl*. [3] **19**, 78) aus Oxalsäureäthylesterchlorid und Natrium-malonsäurediäthylester in Äther unter Kühlung erhaltene Estergemisch wird stufenweise mit Natrium versetzt, wobei das Natriumsalz des Oxalmalonsäuretriäthylesters zuerst ausfällt (SCH., E., *A*. **397**, 318, 320, 349; vgl. auch v. AU., AUFF., *B*. **51**, 1103). — Farbloses, fast geruchloses Öl, das sich auch im Kathodenvakuum nicht unzersetzt destillieren läßt (SCH., E., *A*. **397**, 319). $D_4^{16,1}$: 1,1599; $n_\alpha^{16,1}$: 1,4467; $n_D^{16,1}$: 1,450; $n_\beta^{16,1}$: 1,4574; $n_\gamma^{16,1}$: 1,4643 (v. AU., AUFF.). Leicht löslich in Äther, Alkohol, Benzol, schwer in Ligroin und Wasser; leicht löslich in wäßr. Natronlauge und Sodalösung unter Bildung von Oxalsäure (SCH., E., *A*. **397**, 352). — Beim Erhitzen erfolgt quantitativer Zerfall in CO und Methantricarbonsäuretriäthylester; der Zerfall beginnt langsam bei 60° und verläuft rasch bei 175° (SCH., E., *A*. **397**, 320, 353). Oxalmalonsäuretriäthylester wird durch Wasser und konz. Salzsäure bei Zimmertemperatur oder durch heiße verd. Schwefelsäure in Oxalsäure und Malonester zerlegt (SCH., E., *A*. **397**, 320, 353). Die alkoh. Lösung wird durch $FeCl_3$ sofort lebhaft rot gefärbt (SCH., E., *A*. **397**, 353). Das Natriumsalz gibt mit Oxalsäureäthylesterchlorid in Äther Dioxalmalonsäuretetraäthylester (SCH., E., *A*. **397**, 354). Oxalmalonsäuretriäthylester gibt mit 1 Tl. Phenylhydrazin in Äther hauptsächlich Oxalsäure-äthylester-phenylhydrazid, mit einem großen Überschuß von Phenylhydrazin ohne Lösungsmittel hauptsächlich Oxalsäure-bis-phenylhydrazid (SCH., E., *A*. **397**, 321, 354). — $NaC_{11}H_{15}O_7$. Hygroskopische Masse. Wird an feuchter Luft bald klebrig, ist über H_2SO_4 haltbar (SCH., E., *A*. **397**, 352). Beginnt gegen 100° zu sintern, ist bei ca. 140° geschmolzen und verändert sich bei 1/4-stdg. Erhitzen auf 200° nicht wesentlich.

Verbindung $C_{17}H_{22}O_7N_4S_2$ *(S. 850)*. Zur Konstitution des Ausgangsmaterials vgl. SCHOLL, EGERER, *A*. **397**, 302.

2. Oxocarbonsäuren $C_6H_6O_7$.

1. ***2-Oxo-propan-tricarbonsäure-(1.1.3), β-Oxo-α-carboxy-glutarsäure, Aceton-α.α.α′-tricarbonsäure*** $C_6H_6O_7 = HO_2C\cdot CH_2\cdot CO\cdot CH(CO_2H)_2$.

Trimethylester $C_9H_{12}O_7 = CH_3\cdot O_2C\cdot CH_2\cdot CO\cdot CH(CO_2\cdot CH_3)_2$[1]. *B*. Aus Malonsäurediäthylester bei nacheinanderfolgender Einw. von Natriummethylat und Jod in Methanol, neben anderen Produkten (KOMNENOS, *M*. **31**, 422). — Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 105° bis 108°. — Durch Verseifen und Eindampfen des erhaltenen Produktes mit Salzsäure erhält man eine Säure vom Schmelzpunkt 151° (Zers.). Mit Phenylhydrazin entsteht eine Verbindung vom Schmelzpunkt 125°. Gibt keine Eisenchlorid-Reaktion.

β-Imino-α-cyan-glutarsäurediäthylester $C_{10}H_{14}O_4N_2 = C_2H_5\cdot O_2C\cdot CH_2\cdot C(:NH)\cdot CH(CN)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ bezw. $C_2H_5\cdot O_2C\cdot CH_2\cdot C(NH_2):C(CN)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ oder $C_2H_5\cdot O_2C\cdot CH:C(NH_2)\cdot CH(CN)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ *(S. 852)*. Die Natriumverbindung gibt mit CH_3I β-Imino-α-methyl-α′-cyan-glutarsäurediäthylester; mit überschüssigem Natriumäthylat und CH_3I entsteht β-Imino-α-methyl-γ-cyan-n-valeriansäureäthylester; die Angabe des *Hptw.*, daß hierbei β-Imino-α.α.α′-trimethyl-α′-cyan-glutarsäurediäthylester entsteht, ist zu streichen (CAMPBELL, THORPE, *Soc*. **97**, 1307; BARON, REMFRY, TH., *Soc*. **85**, 1755; TH., Priv.-Mitt.).

---

[1]) Die Eigenschaften dieser Verbindung lassen sich mit denen des Äthylesters (*Hptw. S. 851*) so wenig vereinbaren, daß ihre Konstitution sehr zweifelhaft erscheinen muß.

2. ***1-Oxo-propan-tricarbonsäure-(1.2.3), Oxotricarballylsäure, Oxalbernsteinsäure*** $C_6H_6O_7 = HO_2C\cdot CO\cdot CH(CO_2H)\cdot CH_2\cdot CO_2H$.

Triäthylester $C_{12}H_{18}O_7 = C_2H_5\cdot O_2C\cdot CO\cdot CH(CO_2\cdot C_2H_5)\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ *(S. 853)*. Existiert in einer Keto- und einer Enol-Form. Wird das frisch durch Säure aus dem Kaliumsalz ausgefällte Öl in Äther gelöst und sofort mit Alkohol versetzt, so tritt mit $FeCl_3$ erst nach längerer Zeit eine Rotfärbung auf; wenn der gewonnene Ester jedoch kurze Zeit auf dem Wasserbad erwärmt wird oder längere Zeit bei Zimmertemperatur gestanden hat, so tritt bei $FeCl_3$-Zusatz sofort eine intensive Rotfärbung ein (Wislicenus, Waldmüller, *B.* **44**, 1565). Abhängigkeit des Keto-Enol-Gleichgewichts vom Lösungsmittel: Wi., Wa. — *Darst.* 13,4 g Kalium werden in einem Gemisch aus der 10—15-fachen Menge absol. Äther und 40 g absol. Alkohol durch Erwärmen gelöst. Nach dem Abkühlen versetzt man mit 50 g Oxalester, nach weiteren 10 Minuten mit 59,5 g Bernsteinsäureester; alsbald krystallisiert das Kaliumsalz des Oxalbernsteinsäureesters aus, das zur Reinigung in kleinen Portionen aus heißem Essigester umkrystallisiert wird; Ausbeute an Kaliumsalz 95% der Theorie (Wi., Wa.). Reindarstellung über Salze des Oxalbernsteinsäureesters: Wi., Wa., *B.* **44**, 1567. — Läßt sich im Vakuum nur in ganz kleinen Mengen destillieren; Kp_{12-13}: 170—175° (geringe Zersetzung) (Blaise, Gault, *Bl.* [4] 9, 453). Die im *Hptw.* angeführten Siedepunkte von Wislicenus, Nassauer (*A.* **285**, 3) gehören wahrscheinlich zu einem nicht ganz reinen, durch CO-Abspaltung entstandenen Äthan-tricarbonsäure-(1.1.2)-triäthylester (Bl., G.). Oxalbernsteinsäuretriäthylester verbraucht bei der Titration 1 Mol Alkali gegen Phenolphthalein (Gault, *C. r.* **150**, 1609). — Das Kaliumsalz liefert mit salzsaurem Diphenylhydrazin eine additionelle Verbindung (s. unten), die leicht in das Diphenylhydrazon des Oxalbernsteinsäuretriäthylesters übergeht (Wi., Wa.). — Phenylhydrazon $C_{18}H_{24}O_6N_2$. F: 85° (Wi., Wa.). — $C_{12}H_{18}O_7 + NH_3$ (Wi., Wa.). Krystalle. F: 88—89° nach vorherigem Sintern bei 82°. Löslich in Alkohol und Aceton; löslich in Wasser mit neutraler Reaktion. Geht beim Aufbewahren rasch in γ-Amino-β-carboxy-glutaconsäuretriäthylester über. — $2C_{12}H_{18}O_7 + H_2N\cdot OH$ (Wi., Wa.). Nadeln (aus Äther). F: 61—62° nach vorherigem Erweichen bei 55°. Leicht löslich in organischen Mitteln. Zersetzt sich in Lösung leicht, besonders beim Erwärmen, wobei ein öliges Produkt entsteht, das 1 Mol Wasser weniger enthält und die $FeCl_3$-Reaktion gibt. — $KC_{12}H_{17}O_7$ (Wi., Wa.). Nadeln (aus Essigester). Leicht löslich in Wasser und Alkohol, fast unlöslich in Äther, Benzol, Petroläther. Die wäßr. Lösung reagiert neutral und gibt mit $FeCl_3$ eine tiefbraunrote Färbung, die aber fast augenblicklich verschwindet. — $Cu(C_{12}H_{17}O_7)_2$. *B.* Aus der Ammoniak-Additionsverbindung des Oxalbernsteinsäureesters und Kupferacetat in Wasser (Wi., Wa.). Grüne Nadeln (aus Benzol und wenig Äther). F: 64—69°. Leicht löslich in warmem Alkohol und Äther, schwer in Benzol. — Das Zinksalz krystallisiert aus Äther in Nadeln. — $Ni(C_{12}H_{17}O_7)_2$. *B.* Entsprechend der Kupferverbindung (Wi., Wa.). Grünlichweiße Nadeln (aus Alkohol). F: 114—119°.

Additionsverbindung mit N.N-Diphenyl-hydrazin $C_{12}H_{18}O_7 + C_{12}H_{12}N_2$. *B.* Aus den Komponenten in wäßr. Lösung (Wi., Wa.). Krystalle (aus Alkohol). F: 78—79° bezw. (aus Äther beim Eindampfen) 81°. Leicht löslich in Benzol, Chloroform, warmem Alkohol, ziemlich löslich in Äther, schwer in Ligroin, unlöslich in Wasser. Geht beim Aufbewahren sowie beim Fällen der warmen alkoh. Lösung mit Wasser in das Diphenylhydrazon des Oxalbernsteinsäureesters über.

Oxalbernsteinsäure-triäthylester-imid bezw. γ-Amino-β-carboxy-glutaconsäure-triäthylester $C_{12}H_{19}O_6N = C_2H_5\cdot O_2C\cdot C(:NH)\cdot CH(CO_2\cdot C_2H_5)\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ bezw. $C_2H_5\cdot O_2C\cdot C(NH_2):C(CO_2\cdot C_2H_5)\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus der Ammoniak-Additionsverbindung des Oxalbernsteinsäureesters beim Aufbewahren im Exsiccator, schneller beim Erhitzen auf dem Wasserbad oder beim Kochen mit Alkohol (Wislicenus, Waldmüller, *B.* **44**, 1566). — Tafeln (aus Alkohol oder Ligroin). F: 68—69°. Kp_{112}: 255—260°; Kp_{27}: 211—214°. Bei der Destillation erfolgt teilweise Zersetzung. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in den meisten übrigen Lösungsmitteln. — Entfärbt Bromwasser und reduziert $KMnO_4$.

Oxotricarballylsäure-äthylester-dinitril, Äthoxalylbernsteinsäuredinitril, „Äthylencyanid-oxalester" $C_8H_8O_3N_2 = C_2H_5\cdot O_2C\cdot CO\cdot CH(CN)\cdot CH_2\cdot CN$ bezw. $C_2H_5\cdot O_2C\cdot C(OH):C(CN)\cdot CH_2\cdot CN$.

a) α-Form, Enolform $C_8H_8O_3N_2 = C_2H_5\cdot O_2C\cdot C(OH):C(CN)\cdot CH_2\cdot CN$ *(S. 853)*. Zur Bildung aus Äthylencyanid und Oxalsäurediäthylester vgl. Wislicenus, Elvert, *B.* **43**, 229. — F: 112—113°. — $KC_8H_7O_3N_2$. Gelbliches Pulver. F: 210—215° (Zers.).

b) β-Form, Keto-Form (?) $C_8H_8O_3N_2 = C_2H_5\cdot O_2C\cdot CO\cdot CH(CN)\cdot CH_2\cdot CN$ *(S. 853)*. Ist nach Dieckmann (*B.* **44**, 981) als Äthylester-nitril der 5-Amino-furan-dicarbonsäure-(2.3)

```
   CH—C·CN
   ‖    ‖
H2N·C·O·C·CO2·C2H5
```

(Syst. No. 2621) zu formulieren.

3. ***2-Oxo-propan-tricarbonsäure-(1.1.1), Acetylmethantricarbonsäure*** $C_6H_6O_7 = CH_3\cdot CO\cdot C(CO_2H)_3$.

Triäthylester $C_{12}H_{18}O_7 = CH_3\cdot CO\cdot C(CO_2\cdot C_2H_5)_3$. *B.* Aus Natrium-methantricarbonsäuretriäthylester mit Acetylchlorid auf dem Wasserbad (SCHOLL, EGERER, *A.* **397**, 359; vgl. auch v. AUWERS, AUFFENBERG, *B.* **51**, 1100). — Schwach nach Essigsäure riechendes Öl. Kp: 253°; Kp_{14}: 147—148° (SCH., E.); Kp: 263°; Kp_{12}: 154—156°; $D_4^{13,1}$: 1,1277; $n_\alpha^{13,1}$: 1,4335; $n_D^{13,1}$: 1,436; $n_\beta^{13,1}$: 1,4416; $n_\gamma^{13,1}$: 1,4464 (v. AU., AUFF.). — Einw. von Natriumäthylat in Alkohol: SCH., E. Liefert mit Anilin in kaltem Äther Acetanilid, mit Phenylhydrazin symm. Acetylphenylhydrazin (v. AU., AUFF.).

3. Oxocarbonsäuren $C_7H_8O_7$.

1. ***1-Oxo-butan-tricarbonsäure-(1.2.4), α-Oxo-β-carboxy-adipinsäure, α-Oxal-glutarsäure*** $C_7H_8O_7 = HO_2C\cdot CO\cdot CH(CO_2H)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO_2H$.

Triäthylester $C_{13}H_{20}O_7 = C_2H_5\cdot O_2C\cdot CO\cdot CH(CO_2\cdot C_2H_5)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ *(S. 854)*. Verbraucht bei der Titration gegen Phenolphthalein 1 Mol Alkali (GAULT, *C. r.* **150**, 1609). — Phenylhydrazon $C_{19}H_{26}O_6N_2$. F: 114—115° (G., *Bl.* [4] **11**, 385).

Semicarbazon des Triäthylesters $C_{14}H_{23}O_7N_3 = C_2H_5\cdot O_2C\cdot C(:N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2)\cdot CH(CO_2\cdot C_2H_5)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. Krystalle (aus Wasser). F: 128° (G., *Bl.* [4] **11**, 385).

2. ***1-Oxo-butan-tricarbonsäure-(1.2.3), α-Methyl-α'-oxal-bernsteinsäure, Oxalbrenzweinsäure*** $C_7H_8O_7 = HO_2C\cdot CO\cdot CH(CO_2H)\cdot CH(CH_3)\cdot CO_2H$.

Triäthylester $C_{13}H_{20}O_7 = C_2H_5\cdot O_2C\cdot CO\cdot CH(CO_2\cdot C_2H_5)\cdot CH(CH_3)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ *(S. 855)*. Gelbes Öl; $Kp_{0,6}$: 155° (HAWORTH, KING, *Soc.* **105**, 1348). Verhalten bei der Titration (Phenolphthalein als Indicator): GAULT, *C. r.* **150**, 1609. — Liefert beim Kochen mit verd. Salzsäure α'-Oxo-α-methyl-glutarsäure (BLAISE, GAULT, *Bl.* [4] **9**, 460). Gibt bei wochenlanger Einw. von bei 0° gesättigter Bromwasserstoffsäure bei Zimmertemperatur 5-Oxo-4-methyl-4.5-dihydro-furan-carbonsäure-(2) und ein Produkt, aus dem nach der Veresterung mit Alkohol eine geringe Menge α'-Oxo-α-methyl-glutarsäurediäthylester, ferner 4-Oxo-butan-carbonsäure-(2)-äthylester, 5-Oxo-4-methyl-4.5-dihydro-furan-carbonsäure-(2)-äthylester und 5-Äthoxy-2-oxo-3-methyl-tetrahydrofuran isoliert werden (BL., *C. r.* **153**, 71). Wird durch $FeCl_3$ dunkelrot gefärbt (BL., G.).

3. ***2-Oxo-butan-tricarbonsäure-(1.1.3), β-Oxo-α-methyl-α'-carboxy-glutarsäure*** $C_7H_8O_7 = HO_2C\cdot CH(CH_3)\cdot CO\cdot CH(CO_2H)_2$.

β-Imino-α-methyl-α'-cyan-glutarsäurediäthylester $C_{11}H_{16}O_4N_2 = C_2H_5\cdot O_2C\cdot CH(CH_3)\cdot C(:NH)\cdot CH(CN)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ bezw. desmotrope Formen *(S. 855)*. *B.* Zur Bildung aus β-Imino-α-cyan-glutarsäurediäthylester und CH_3I nach BARON, REMFRY, THORPE (*Soc.* **85**, 1747) vgl. auch CAMPBELL, TH., *Soc.* **97**, 1307. — F: 63° bis 64°. — Liefert mit überschüssigem Natriumäthylat und CH_3I die beiden Formen des β-Imino-α.α-dimethyl-α'-cyan-glutarsäurediäthylesters, β-Imino-α.α'-dimethyl-α-cyan-glutarsäurediäthylester und β-Imino-α-cyan-n-valeriansäureäthylester (C., TH.). Mit Natriumäthylat und Jodacetonitril in heißem Alkohol entsteht die Verbindung $HN:C\langle{}^{NH\cdot C:C(CH_3)\cdot CO_2\cdot C_2H_5}_{CH_2\cdot C(CN)\cdot CO_2\cdot C_2H_5}$ (Syst. No. 3369) (C., TH.).

S. 855, Z. 11—10 v. u. streiche: „und β-Imino-α.α.α'-trimethyl-α'-cyan-glutarsäurediäthylester".

4. Oxocarbonsäuren $C_8H_{10}O_7$.

1. ***4-Oxo-pentan-tricarbonsäure-(1.1.3), α-Acetyl-α'-carboxy-glutarsäure*** $C_8H_{10}O_7 = HO_2C\cdot CH(CO\cdot CH_3)\cdot CH_2\cdot CH(CO_2H)_2$.

Triäthylester $C_{14}H_{22}O_7 = C_2H_5\cdot O_2C\cdot CH(CO\cdot CH_3)\cdot CH_2\cdot CH(CO_2\cdot C_2H_5)_2$ *(S. 856)*. *B.* Aus Methylenmalonester, Acetessigester und Natrium in absol. Alkohol unter anfänglicher Kühlung (RUZICKA, *Helv.* **2**, 150). — Kp_{15}: 198—200°.

2. ***4-Oxo-pentan-tricarbonsäure-(1.2.3), α-Acetyl-tricarballylsäure*** $C_8H_{10}O_7 = HO_2C\cdot CH(CO\cdot CH_3)\cdot CH(CO_2H)\cdot CH_2\cdot CO_2H$.

Triäthylester $C_{14}H_{22}O_7 = C_2H_5\cdot O_2C\cdot CH(CO\cdot CH_3)\cdot CH(CO_2\cdot C_2H_5)\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ *(S. 856)*. *B.* Aus Natriumacetessigester und Brombernsteinsäurediäthylester (FICHTER, PROBST, *A.* **372**, 73). — Kp_{12}: 189°. — Wird von $FeCl_3$ violettrot gefärbt. Liefert bei der Reduktion mit Natriumamalgam in wäßr. Alkohol 5-Oxo-2-methyl-tetrahydrofuran-carbonsäure-(3)-essigsäure-(4).

3. ***1-Oxo-3-methyl-butan-tricarbonsäure-(1.2.3), α.α-Dimethyl-α'-oxal-bernsteinsäure, α'-Oxo-α.α-dimethyl-β-carboxy-glutarsäure*** $C_8H_{10}O_7 = HO_2C\cdot CO\cdot CH(CO_2H)\cdot C(CH_3)_2\cdot CO_2H$.

Triäthylester $C_{14}H_{22}O_7 = C_2H_5\cdot O_2C\cdot CO\cdot CH(CO_2\cdot C_2H_5)\cdot C(CH_3)_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus α.α-Dimethyl-bernsteinsäurediäthylester, Oxalester und Kaliumäthylat in Äther, neben anderen Produkten (HAWORTH, KING, *Soc.* **105**, 1347). — Öl. Kp_{50}: ca. 212°. — Gibt mit $FeCl_3$ eine tiefrote Farbe. Ist gegen verd. Säuren beständig, konz. Säuren spalten α.α-Dimethyl-bernsteinsäure ab.

4. ***2-Oxo-3-methyl-butan-tricarbonsäure-(1.1.3), β-Oxo-α.α-dimethyl-α'-carboxy-glutarsäure*** $C_8H_{10}O_7 = HO_2C\cdot C(CH_3)_2\cdot CO\cdot CH(CO_2H)_2$.

β-Imino-α.α-dimethyl-α'-cyan-glutarsäuremonoäthylester $C_{10}H_{14}O_4N_2 = HO_2C\cdot C(CH_3)_2\cdot C(:NH)\cdot CH(CN)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ bezw. $HO_2C\cdot C(CH_3)_2\cdot C(NH_2):C(CN)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus der hoch- oder tiefschmelzenden Form des β-Imino-α.α-dimethyl-α'-cyan-glutarsäure-diäthylesters beim Kochen mit 1 Mol KOH in Methanol (CAMPBELL, THORPE, *Soc.* **97**, 1311). — Prismen (aus verd. Alkohol). F: 135° (CO_2-Entwicklung). — Zerfällt bei 150° in CO_2 und β-Imino-α-cyan-isocapronsäureäthylester.

β-Imino-α.α-dimethyl-α'-cyan-glutarsäurediäthylester $C_{12}H_{18}O_4N_2 = C_2H_5\cdot O_2C\cdot C(CH_3)_2\cdot C(:NH)\cdot CH(CN)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ bezw. $C_2H_5\cdot O_2C\cdot C(CH_3)_2\cdot C(NH_2):C(CN)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$.

a) Höherschmelzende Form („α-Form"). *B.* Aus β-Imino-α-methyl-α'-cyan-glutarsäurediäthylester mit überschüssigem Natriumäthylat und CH_3I, neben der tiefschmelzenden Form und β-Imino-α.α'-dimethyl-α-cyan-glutarsäurediäthylester und β-Imino-α-cyan-n-valeriansäureäthylester (CAMPBELL, THORPE, *Soc.* **97**, 1309). — Nadeln (aus Alkohol). F: 99°. Schwer löslich in verd. Alkohol. — Beim Kochen mit überschüssiger wäßriger Kalilauge entstehen Isobuttersäure, Malonsäure und Dimethylmalonsäure; mit 1 Mol KOH in siedendem Methanol entsteht der Monoäthylester (s. o.).

b) Niedrigerschmelzende Form („β-Form"). *B.* Neben der höherschmelzenden Form (s. o.) (CAMPBELL, THORPE, *Soc.* **97**, 1310). — Prismen (aus verd. Methanol). F: 85°. — Bei der Einw. von Alkalien entstehen die gleichen Produkte wie bei der höherschmelzenden Form.

5. ***3-Oxo-pentan-tricarbonsäure-(2.2.4), β-Oxo-α.α'-dimethyl-α-carboxy-glutarsäure*** $C_8H_{10}O_7 = HO_2C\cdot CH(CH_3)\cdot CO\cdot C(CH_3)(CO_2H)_2$.

β-Imino-α.α'-dimethyl-α-cyan-glutarsäurediäthylester $C_{12}H_{18}O_4N_2 = C_2H_5\cdot O_2C\cdot CH(CH_3)\cdot C(:NH)\cdot C(CH_3)(CN)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ bezw. $C_2H_5\cdot O_2C\cdot C(CH_3):C(NH_2)\cdot C(CH_3)(CN)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. Zur Bildung aus β-Imino-α-methyl-α'-cyan-glutarsäurediäthylester vgl. CAMPBELL, THORPE, *Soc.* **97**, 1310. — Gibt bei Einw. von Natriumäthylat β-Imino-α-methyl-γ-cyan-n-valeriansäureäthylester [1]) (TH., *Soc.* **101**, 252, 256).

5. Oxocarbonsäuren $C_9H_{12}O_7$.

1. ***2-Oxo-4-methyl-pentan-tricarbonsäure-(1.1.4)*** $C_9H_{12}O_7 = HO_2C\cdot C(CH_3)_2\cdot CH_2\cdot CO\cdot CH(CO_2H)_2$.

Triäthylester $C_{15}H_{24}O_7 = C_2H_5\cdot O_2C\cdot C(CH_3)_2\cdot CH_2\cdot CO\cdot CH(CO_2\cdot C_2H_5)_2$. *B.* Aus Natrium-malonester und α.α-Dimethyl-bernsteinsäure-äthylester-chlorid in Äther (HAWORTH, KING, *Soc.* **105**, 1348). — $Kp_{0,1}$: 147°. D_4^{20}: 1,1002. n_D: 1,4520. — Liefert mit Chlorameisensäureäthylester und Magnesium in heißem Benzol 2-Oxy-4-methyl-pentan-tetracarbonsäure-(1.1.2.4)-tetraäthylester.

2. ***3-Oxo-4-methyl-pentan-tricarbonsäure-(2.2.4), β-Oxo-α.α.α'-trimethyl-α'-carboxy-glutarsäure*** $C_9H_{12}O_7 = HO_2C\cdot C(CH_3)_2\cdot CO\cdot C(CH_3)(CO_2H)_2$.

β-Imino-α.α.α'-trimethyl-α'-cyan-glutarsäurediäthylester $C_{13}H_{20}O_4N_2 = C_2H_5\cdot O_2C\cdot C(CH_3)_2\cdot C(:NH)\cdot C(CH_3)(CN)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ *(S. 858)*. Die beiden im *Hptw.* beschriebenen Bildungsweisen nach BARON, REMFRY, THORPE (*Soc.* **85**, 1755) sind zu streichen (THORPE, *Soc.* **101**, 252; Priv.-Mitt.). Die durch Methylierung von β-Imino-α-cyan-glutarsäurediäthylester erhaltene Verbindung ist als β-Imino-α-methyl-γ-cyan-n-valeriansäureäthylester (S. 282) erkannt worden (TH., Priv.-Mitt.). — *B.* Entsteht bei Methylierung des durch Kondensation von Methylcyanessigsäureäthylester mit seiner Natriumverbindung in Alkohol erhaltenen Rohprodukts mit CH_3I (TH., *Soc.* **101**, 252).

6. 4-Oxo-heptan-tricarbonsäure-(3.3.5), α.α'-Diäthyl-aceton-α.α.α'-tricarbonsäure $C_{10}H_{14}O_7 = HO_2C\cdot CH(C_2H_5)\cdot CO\cdot C(C_2H_5)(CO_2H)_2$.

Diäthylester-semicarbazid $C_{15}H_{25}O_7N_3 = C_2H_5\cdot O_2C\cdot CH(C_2H_5)\cdot CO\cdot C(C_2H_5)(CO_2\cdot C_2H_5)\cdot CO\cdot NH\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Aus 1.3-Diäthyl-cyclobutandion-(2.4)-dicarbonsäure-(1.3)-diäthylester (dimerem Äthylketencarbonsäureäthylester) mit salzsaurem Semicarbazid und

---

[1]) Vgl. die Anm. auf S. 282.

Kaliumacetat in alkoh. Lösung (STAUDINGER, *B.* **44**, 528). — Krystalle (aus Benzol). F: 140°. — Gibt mit $FeCl_3$ eine dunkelviolette Färbung.

7. 4-Acetyl-heptan-tricarbonsäure-(1.4.7) $C_{12}H_{18}O_7 = HO_2C \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C(CO_2H)(CO \cdot CH_3) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$.

Äthylester-dinitril, α.α-Bis-[γ-cyan-propyl]-acetessigester $C_{14}H_{20}O_3N_2 = NC \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C(CO_2 \cdot C_2H_5)(CO \cdot CH_3) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CN$. *B.* Entsteht in geringer Menge bei Einw. von γ-Brom-butyronitril auf Natrium-acetessigester in siedendem Alkohol (DERICK, HESS, *Am. Soc.* **40**, 550). — Krystalle von nußartigem Geruch. F: 76,5° (oder 73,5°?). Kp_5: ca. 200°. Merklich löslich in Benzol, schwer in Wasser, Alkohol, Äther, CS_2, Chloroform, Petroläther.

b) Oxo-carbonsäuren $C_nH_{2n-8}O_7$.

1. Oxocarbonsäuren $C_7H_6O_7$.

1. ***1.3.5-Trioxo-pentan-dicarbonsäure-(1.5), Aceton-α.α'-dioxalsäure*** $C_7H_6O_7 = HO_2C \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CO_2H$.

Diäthylester $C_{11}H_{14}O_7 = CO(CH_2 \cdot CO \cdot CO_2 \cdot C_2H_5)_2$ *(S. 860)*. *B.* Aus Äthylisopropenyläther oder Acetondiäthylacetal und je 2 Mol Oxalester und Kaliumäthylat in alkoholisch-ätherischer Lösung (WISLICENUS, SCHÖLLKOPF, *J. pr.* [2] **95**, 297). — $K_2C_{11}H_{12}O_7$. Gelber Niederschlag.

2. ***2-Oxo-buten-(3)-tricarbonsäure-(1.1.4)*** $C_7H_6O_7 = HO_2C \cdot CH:CH \cdot CO \cdot CH(CO_2H)_2$.

3.4-Dibrom-2-oxo-buten-(3)-tricarbonsäure-(1.1.4)-diäthylester-(1.1) $C_{11}H_{12}O_7Br_2 = HO_2C \cdot CBr:CBr \cdot CO \cdot CH(CO_2 \cdot C_2H_5)_2$. *B.* Aus Kaliummalonsäurediäthylester und Dibrommaleinsäureanhydrid in Äther (DIELS, REINBECK, *B.* **43**, 1276). — Blättchen (aus verd. Methanol). F: 76—77°. Leicht löslich in Alkohol, Eisessig, Aceton, Essigester, schwer in Wasser, Petroläther, Ligroin. — Zersetzt sich beim Aufbewahren. Beim Erwärmen mit verd. wäßr. Alkalien entstehen Malonester und Dibrommaleinsäure. Gibt mit einer hochkonzentrierten Lösung von HBr in Eisessig bei 100° im Rohr 1.2-Dibrom-cyclopenten-(1)-dion-(3.5).

2. 2-Oxo-4-methyl-penten-(3)-tricarbonsäure-(1.1.3) $C_9H_{10}O_7 = (CH_3)_2C:C(CO_2H) \cdot CO \cdot CH(CO_2H)_2$.

Äthylester-dinitril, γ-Isopropyliden-α.γ-dicyan-acetessigsäureäthylester $C_{11}H_{12}O_3N_2 = (CH_3)_2C:C(CN) \cdot CO \cdot CH(CN) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Bei der Einw. von 2 Mol Natriumcyanessigsäureäthylester auf 1 Mol Mesityloxyd in Alkohol oder Äther unter Druck, neben anderen Produkten (SCHEIBER, MEISEL, *B.* **48**, 262). — Prismen (aus Chloroform oder Benzol). F: 130°. Leicht löslich in Alkohol, schwer in Äther, Benzol, Chloroform, Eisessig. Löslich in Alkalicarbonat. — Gibt mit $FeCl_3$ eine rote Färbung. Mit Hydroxylamin entsteht die Verbindung $(CH_3)_2C:C(CN) \cdot \overset{N\text{———}O}{C \cdot CH(CN) \cdot CO}$ (Syst. No. 4330), mit Anilin in kalter alkoholischer Lösung β-Anilino-α-cyan-isovaleriansäureanilid.

Semicarbazon des Äthylester-dinitrils $C_{12}H_{15}O_3N_5 = (CH_3)_2C:C(CN) \cdot C(:N \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2) \cdot CH(CN) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. Krystalle (aus Alkohol + Äther). F: 204—205° (Zers.) (SCH., M.).

c) Oxo-carbonsäure $C_nH_{2n-10}O_7$.

α-Glutaconyl-glutaconsäure $C_{10}H_{10}O_7 = HO_2C \cdot CH_2 \cdot CH:CH \cdot CO \cdot CH(CO_2H) \cdot CH:CH \cdot CO_2H$ oder $HO_2C \cdot CH:CH \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH(CO_2H) \cdot CH:CH \cdot CO_2H$ *(S. 861)* von BLAISE (*C. r.* **136**, 693; *Bl.* [3] **29**, 1028) ist als Cyclohexen-(2)-on-(6)-dicarbonsäure-(1.3)-essigsäure-(4) oder Cyclohexen-(3)-on-(6)-dicarbonsäure-(1.3)-essigsäure-(2) (Syst. No. 1368a) erkannt worden (CURTIS, KENNER, *Soc.* **105**, 284).

Verbindung $C_8H_{12}O_4$ *(S. 861)*. Ist als Cyclohexanol-(6)-on-(3)-essigsäure-(1) erkannt worden (C., K., *Soc.* **105**, 286).

6. Oxo-carbonsäuren mit 8 Sauerstoffatomen.

a) Oxo-carbonsäure $C_nH_{2n-8}O_8$.

2.4-Dioxo-hexan-tricarbonsäure-(1.3.5) $C_9H_{10}O_8 = HO_2C\cdot CH(CH_3)\cdot CO\cdot CH(CO_2H)\cdot CO\cdot CH_2\cdot CO_2H$.

Trimethylester $C_{12}H_{16}O_8 = CH_3\cdot O_2C\cdot CH(CH_3)\cdot CO\cdot CH(CO_2\cdot CH_3)\cdot CO\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot CH_3$. Über eine Verbindung, der diese Formel zugeschrieben wird, vgl. bei Malonsäurediäthylester (Ergw. Bd. II, S. 252).

b) Oxo-carbonsäuren $C_nH_{2n-10}O_8$.

1. Tetraoxo-butan-dicarbonsäure, Tetraoxoadipinsäure $C_6H_2O_8 = HO_2C\cdot CO\cdot CO\cdot CO\cdot CO\cdot CO_2H$.

Oxalyl-bis-[diazoessigsäuremethylester], $\beta.\beta'$-**Dioxo-**$\alpha.\alpha'$-**bis-diazo-adipinsäure-dimethylester** $C_8H_6O_6N_4 = CH_3\cdot O_2C\cdot C(:N:N)\cdot CO\cdot CO\cdot C(:N:N)\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Aus Oxalylchlorid und Diazoessigsäuremethylester in absol. Äther unter Kühlung (STAUDINGER, BECKER, HIRZEL, *B.* **49**, 1993). — Schwach gelbe Tafeln (aus Methanol). F: 96—97° (ST., B., H.). — Verpufft beim Erhitzen (ST., B., H.). Spaltet beim Erhitzen in Xylollösung 2 Mol Stickstoff ab (ST., H., *B.* **49**, 2529). Ist in der Kälte gegen konz. Salzsäure beständig, ebenso gegen Jod, Brom und Oxalylchlorid (ST., B., H.). Liefert beim Erwärmen mit Salzsäure Stickstoff, zwei Verbindungen vom Schmelzpunkt ca. 60° und ca. 204° (und symm. Dichlordiacetyl?) (ST., B., H.). Bei der Einw. von Natriummethylat entstehen Diazoessigsäuremethylester und Oxalsäure (ST., B., H.).

2. 2.4.8.10-Tetraoxo-undecan-dicarbonsäure-(3.9), Glutaryl-bis-acetessigsäure $C_{13}H_{16}O_8 = HO_2C\cdot CH(CO\cdot CH_3)\cdot CO\cdot [CH_2]_3\cdot CO\cdot CH(CO\cdot CH_3)\cdot CO_2H$.

Diäthylester $C_{17}H_{24}O_8 = C_2H_5\cdot O_2C\cdot CH(CO\cdot CH_3)\cdot CO\cdot [CH_2]_3\cdot CO\cdot CH(CO\cdot CH_3)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus Glutarylchlorid und 2 Mol Natrium-acetessigester in Äther (SCHEIBER, *B.* **44**, 2427). — Löslich in Sodalösung. — Wird durch Wasser und Ammoniak zersetzt. Gibt mit $FeCl_3$ eine intensive Färbung. Gibt mit Phenylhydrazin Glutarsäure-bis-phenylhydrazid und eine geringe Menge einer bei 113—115° schmelzenden Substanz (unlöslich in Natronlauge, löslich in konz. Salzsäure).

3. 2.4.9.11-Tetraoxo-dodecan-dicarbonsäure-(3.10), Adipinyl-bis-acetessigsäure $C_{14}H_{18}O_8 = HO_2C\cdot CH(CO\cdot CH_3)\cdot CO\cdot [CH_2]_4\cdot CO\cdot CH(CO\cdot CH_3)\cdot CO_2H$.

Diäthylester $C_{18}H_{26}O_8 = C_2H_5\cdot O_2C\cdot CH(CO\cdot CH_3)\cdot CO\cdot [CH_2]_4\cdot CO\cdot CH(CO\cdot CH_3)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus Adipinsäuredichlorid und 2 Mol Natrium-acetessigester in Äther (SCHEIBER, *B.* **44**, 2428). — Wird durch Wasser, Ammoniak und Eisessig zersetzt. Gibt mit Phenylhydrazin Adipinsäure-bis-phenylhydrazid und eine geringe Menge einer bei ca. 250° schmelzenden Verbindung, die mit alkoh. $FeCl_3$ eine schmutziggrüne Färbung gibt.

7. Oxo-carbonsäuren mit 9 Sauerstoffatomen.

Oxo-carbonsäuren $C_nH_{2n-8}O_9$.

1. Oxo-äthan-tetracarbonsäure, Oxalmethantricarbonsäure $C_6H_4O_9 = HO_2C\cdot CO\cdot C(CO_2H)_3$.

Tetramethylester $C_{10}H_{12}O_9 = CH_3\cdot O_2C\cdot CO\cdot C(CO_2\cdot CH_3)_3$. *B.* Aus Dioxalmalonsäuretetramethylester (S. 198) bei 175—200° (SCHOLL, EGERER, *A.* **397**, 332, 366). Aus

Natrium-methantricarbonsäuretrimethylester und Oxalsäure-methylester-chlorid (SCH., E.). — Täfelchen (aus Äther oder Benzol). F: 91—92°. Kp: 285—286°; Kp_{15}: 179—180°. Schwer löslich in Äther, leicht in Benzol und Chloroform. — Beim Erhitzen auf den Siedepunkt entstehen unter anderem CO_2 und Oxalsäuredimethylester. Oxalmethantricarbonsäuretetramethylester zersetzt sich mit siedendem Wasser unter Bildung von Oxalsäure, mit Methanol in der Kälte langsam, beim Kochen rasch unter Bildung von Methantricarbonsäuretrimethylester.

Tetraäthylester $C_{14}H_{20}O_9 = C_2H_5\cdot O_2C\cdot CO\cdot C(CO_2\cdot C_2H_5)_3$. Bildet den Hauptbestandteil des von BOUVEAULT (*Bl.* [3] **19**, 78) als Oxalmalonsäuretriäthylester (*Hptw. Bd. III, S. 850*) beschriebenen Produkts (SCHOLL, EGERER, *A.* **397**, 319). — *B.* Beim Erhitzen von reinem Dioxalmalonsäuretetraäthylester bis auf 205° oder beim Destillieren des aus Natrium-malonester und Oxalsäure-äthylester-chlorid erhaltenen Rohprodukts (SCH., E., *A.* **397**, 345, 355). Aus Natrium-methantricarbonsäuretriäthylester und Oxalsäure-äthylester-chlorid (SCH., E., *A.* **397**, 365). — Dickflüssiges Öl. Erstarrt in einer CO_2-Äther-Mischung krystallinisch und ist bei —16° wieder geschmolzen (SCH., E.). Kp: 293—294° (unkorr.) unter merklicher Zersetzung; Kp_{15}: 191—192°; Kp_{11}: 189—190° (SCH., E.); Kp_{23}: 203° (v. AUWERS, AUFFENBERG, *B.* **51**, 1102). $D_4^{15,35}$: 1,1688; $n_\alpha^{15,35}$: 1,4384; $n_D^{15,35}$: 1,441; $n_\beta^{15,35}$: 1,4468 (v. AU., AU.). — Zersetzt sich an feuchter Luft unter Bildung von Oxalsäure (v. AU., AU.). Entfärbt Bromwasser oder sodaalkalische $KMnO_4$-Lösung nicht (SCH., E.). Gibt mit Natriumäthylat Natrium-methantricarbonsäuretriäthylester (SCH., E.).

2. **2-Oxo-propan-tetracarbonsäure-(1.1.3.3), symm. Acetontetracarbonsäure** $C_7H_6O_9 = (HO_2C)_2CH\cdot CO\cdot CH(CO_2H)_2$.

Tetraäthylester $C_{15}H_{22}O_9 = (C_2H_5\cdot O_2C)_2CH\cdot CO\cdot CH(CO_2\cdot C_2H_5)_2$. *B.* Beim Schütteln der äther. Lösung des Cyclobutandion-(2.4)-tetracarbonsäure-(1.1.3.3)-tetraäthylesters mit Wasser (STAUDINGER, HIRZEL, *B.* **50**, 1035). — Flüssigkeit. $Kp_{0,3}$: 95—102°. Unlöslich in Sodalösung. Verhält sich bei der Titration mit Barytwasser wie eine einbasische Säure. — Färbt sich mit $FeCl_3$ rotbraun.

3. **1-Oxo-butan-tetracarbonsäure-(1.2.3.4), α-Oxal-tricarballylsäure** $C_8H_8O_9 = HO_2C\cdot CO\cdot CH(CO_2H)\cdot CH(CO_2H)\cdot CH_2\cdot CO_2H$.

Tetraäthylester $C_{16}H_{24}O_9 = C_2H_5\cdot O_2C\cdot CO\cdot CH(CO_2\cdot C_2H_5)\cdot CH(CO_2\cdot C_2H_5)\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus Tricarballylsäuretriäthylester, Oxalester und Natriumäthylat (GAULT, *C. r.* **150**, 1341). — Verhalten bei der Titration: G., *C. r.* **150**, 1609.

8. Oxo-carbonsäuren mit 10 Sauerstoffatomen.

Oxo-carbonsäuren $C_nH_{2n-10}O_{10}$.

1. **1.3-Dioxo-propan-tetracarbonsäure-(1.2.2.3), Dioxalmalonsäure** $C_7H_4O_{10} = (HO_2C\cdot CO)_2C(CO_2H)_2$. Dioxalmalonsäure und ihre Derivate sind unter der Formel $HO_2C\cdot CO\cdot O\cdot C(CO_2H):C(CO_2H)_2$ (S. 198) eingeordnet.

2. **1.4-Dioxo-butan-tetracarbonsäure-(1.2.3.4), α.α'-Dioxo-β.β'-dicarboxy-adipinsäure, α.α'-Dioxal-bernsteinsäure** $C_8H_6O_{10} = HO_2C\cdot CH(CO\cdot CO_2H)\cdot CH(CO\cdot CO_2H)\cdot CO_2H$.

α.α'-Dioxo-β.β'-dicyan-adipinsäurediäthylester, „Äthylencyaniddioxalsäureäthylester" $C_{12}H_{12}O_6N_2 = C_2H_5\cdot O_2C\cdot CO\cdot CH(CN)\cdot CH(CN)\cdot CO\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ (I) bezw. $C_2H_5\cdot O_2C\cdot CO\cdot CH(CN)\cdot C(CN):C(OH)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ (II) bezw. $C_2H_5\cdot O_2C\cdot C(OH):C(CN)\cdot C(CN):C(OH)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ (III) (*S. 865*). *B.* Bei der Darstellung aus Äthylencyanid und Oxalester nach MICHAEL (*Am.* **30**, 159) ist die Ausbeute fast theoretisch, wenn Kaliumäthylat statt Natriumäthylat verwendet wird (WISLICENUS, ELVERT, *B.* **48**, 230). — Der freie Ester existiert in zwei Modifikationen.

a) **Stabile Modifikation** (Formel I oder II?). *B.* Aus der labilen Modifikation oder ihren Hydraten langsam bei tieferer Temperatur, schneller beim Kochen mit Wasser (WISLICENUS, ELVERT, *B.* **48**, 232). — F: 123—124°. Leicht löslich in Laugen mit gelber Farbe.

— Gibt mit Kaliumäthylatlösung das Dikaliumsalz der labilen Modifikation. Mit $FeCl_3$ in alkoh. Lösung entsteht keine Färbung.

b) Labile Modifikation (Formel III?). *B.* Durch anhaltendes Schütteln des aus Äthylencyanid, Oxalester und Kaliumäthylat erhaltenen Dikaliumsalzes mit Äther und Säure unter Kühlung (WISLICENUS, ELVERT, *B.* **43**, 231). Aus der stabilen Modifikation durch Einw. von Kaliumäthylatlösung (W., E.). — Zähflüssiges, etwas bräunlich gefärbtes Öl. — Die alkoh. Lösung gibt mit $FeCl_3$ eine tintenähnliche Färbung. — Monohydrat $C_{12}H_{12}O_6N_2 + H_2O$. F: 102—104°. — Dihydrat (?). Nadeln (aus Chloroform + Petroläther). F: 52° bis 53°. Leicht löslich in Alkohol. Gibt eine schwach rote $FeCl_3$-Reaktion. Die freie Verbindung wie auch ihre beiden Hydrate gehen in der Kälte langsam, schneller beim Kochen mit Wasser, in die stabile Modifikation über.

c) Salze des Äthylencyaniddioxalsäureäthylesters. $KC_{12}H_{11}O_6N_2$. *B.* Aus dem Dikaliumsalz durch H_2SO_4 (W., E., *B.* **43**, 230). Gelbe Nadeln (aus Wasser). Schmilzt oberhalb 140° (Zers.). Schwer löslich. Die wäßr. Lösung gibt mit $FeCl_3$ eine rote Färbung. — $K_2C_{12}H_{10}O_6N_2$. Gelbe Flocken (aus absol. Alkohol durch Äther oder Benzol). Zersetzt sich bei ca. 90°. Sehr leicht löslich in Alkohol mit gelber Farbe. Die alkoh. Lösung gibt mit $FeCl_3$ vorübergehend eine dunkelbraunrote Färbung. — $Cu(C_{12}H_{11}O_6N_2)_2$. *B.* Aus den Kaliumsalzen und $CuSO_4$ in wäßr. Lösung oder aus der freien stabilen Form und Kupferacetat in alkoh. Lösung (W., E.). Hellgrüne Nadeln (aus Essigester + Alkohol). Bräunt sich oberhalb 170° und schmilzt zwischen 220° und 225°. Unlöslich in Wasser, sehr wenig löslich in organischen Lösungsmitteln.

3. 1.5-Dioxo-pentan-tetracarbonsäure-(1.2.4.5), Methylen-bis-oxalessigsäure $C_9H_8O_{10} = HO_2C \cdot CO \cdot CH(CO_2H) \cdot CH_2 \cdot CH(CO_2H) \cdot CO \cdot CO_2H$.

Methylen-bis-oxalessigsäure-tetraäthylester $C_{17}H_{24}O_{10} = C_2H_5 \cdot O_2C \cdot CO \cdot CH(CO_2 \cdot C_2H_5) \cdot CH_2 \cdot CH(CO_2 \cdot C_2H_5) \cdot CO \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ *(S. 865).* Verbraucht bei der Titration gegen Phenolphthalein 2 Mol Alkali (GAULT, *C. r.* **150**, 1609).

4. 1.5-Dioxo-3-methyl-pentan-tetracarbonsäure-(1.2.4.5), Äthyliden-bis-oxalessigsäure $C_{10}H_{10}O_{10} = HO_2C \cdot CO \cdot CH(CO_2H) \cdot CH(CH_3) \cdot CH(CO_2H) \cdot CO \cdot CO_2H$.

Hydrat des Äthyliden-bis-oxalessigsäure-tetraäthylesters $C_{18}H_{28}O_{11} = C_2H_5 \cdot O_2C \cdot CH(CO \cdot CO_2 \cdot C_2H_5) \cdot CH(CH_3) \cdot CH(CO \cdot CO_2 \cdot C_2H_5) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5 + H_2O$ oder $O\!<\!\begin{matrix} C(OH)(CO_2 \cdot C_2H_5) \cdot CH(CO_2 \cdot C_2H_5) \\ C(OH)(CO_2 \cdot C_2H_5) \cdot CH(CO_2 \cdot C_2H_5) \end{matrix}\!>\!CH \cdot CH_3$ *(S. 866).* Verbraucht bei der Titration gegen Phenolphthalein 2 Mol Alkali (GAULT, *C. r.* **150**, 1609).

5. 1.5-Dioxo-3-äthyl-pentan-tetracarbonsäure-(1.2.4.5), Propyliden-bis-oxalessigsäure $C_{11}H_{12}O_{10} = HO_2C \cdot CH(CO \cdot CO_2H) \cdot CH(C_2H_5) \cdot CH(CO \cdot CO_2H) \cdot CO_2H$.

Hydrat des Propyliden-bis-oxalessigsäure-tetraäthylesters $C_{19}H_{30}O_{11} = C_2H_5 \cdot O_2C \cdot CH(CO \cdot CO_2 \cdot C_2H_5) \cdot CH(C_2H_5) \cdot CH(CO \cdot CO_2 \cdot C_2H_5) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5 + H_2O$ oder $O\!<\!\begin{matrix} C(OH)(CO_2 \cdot C_2H_5) \cdot CH(CO_2 \cdot C_2H_5) \\ C(OH)(CO_2 \cdot C_2H_5) \cdot CH(CO_2 \cdot C_2H_5) \end{matrix}\!>\!CH \cdot C_2H_5$ *(S. 867).* Verbraucht bei der Titration gegen Phenolphthalein 2 Mol Alkali (GAULT, *C. r.* **150**, 1609).

6. 1.5-Dioxo-3-n-hexyl-pentan-tetracarbonsäure-(1.2.4.5), Önanthyliden-bis-oxalessigsäure $C_{15}H_{20}O_{10} = CH_3 \cdot [CH_2]_5 \cdot CH[CH(CO_2H) \cdot CO \cdot CO_2H]_2$.

Hydrat des Önanthyliden-bis-oxalessigsäure-tetraäthylesters $C_{23}H_{38}O_{11} = CH_3 \cdot [CH_2]_5 \cdot CH[CH(CO_2 \cdot C_2H_5) \cdot CO \cdot CO_2 \cdot C_2H_5]_2 + H_2O$ oder $O\!<\!\begin{matrix} C(OH)(CO_2 \cdot C_2H_5) \cdot CH(CO_2 \cdot C_2H_5) \\ C(OH)(CO_2 \cdot C_2H_5) \cdot CH(CO_2 \cdot C_2H_5) \end{matrix}\!>\!CH \cdot [CH_2]_5 \cdot CH_3$ *(S. 868).* Verbraucht bei der Titration gegen Phenolphthalein 2 Mol Alkali (GAULT, *C. r.* **150**, 1609).

9. Oxo-carbonsäure mit 11 Sauerstoffatomen.

3-Oxo-butan-pentacarbonsäure-(1.1.2.4.4) $C_9H_8O_{11} = (HO_2C)_2CH \cdot CH(CO_2H) \cdot CO \cdot CH(CO_2H)_2$.

Pentamethylester $C_{14}H_{18}O_{11} = (CH_3 \cdot O_2C)_2CH \cdot CH(CO_2 \cdot CH_3) \cdot CO \cdot CH(CO_2 \cdot CH_3)_2$. Über eine Verbindung, der diese Formel zugeschrieben wird, vgl. bei Malonsäurediäthylester, Ergw. Bd. II, S. 252.

H. Oxy-oxo-carbonsäuren.

1. Oxy-oxo-carbonsäuren mit 4 Sauerstoffatomen.

a) Oxy-oxo-carbonsäuren $C_nH_{2n-2}O_4$.

1. **„Oxybrenztraubensäure"** $C_3H_4O_4 = HO \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CO_2H$ bezw. $OHC \cdot CH(OH) \cdot CO_2H$ oder $HO \cdot CH{:}C(OH) \cdot CO_2H$ *(S. 870)*. Sehr hygroskopische Krystalle (aus Äther + Petroläther) (FENTON, WILKS, *Soc.* 101, 1578). Über die optische Aktivität der aus Nitrocellulose gewonnenen Oxybrenztraubensäure vgl. BERL, FODOR, *C.* 1910 II, 1039. — Oxybrenztraubensäure zersetzt sich beim längeren Aufbewahren unter Bildung von Oxalsäure (B., F.). Bei Einw. von überschüssigem KCN auf die wäßr. Lösung und Erhitzen des Reaktionsproduktes mit verd. Schwefelsäure entsteht Glycerinsäure (F., W.; vgl. auch ABERSON, *Ph. Ch.* 31, 21). Oxybrenztraubensäure wird durch Hefe in CO_2 und Glykolaldehyd gespalten (NEUBERG, KERB, *Bio. Z.* 58, 416; N., ROSENTHAL, *Bio. Z.* 61, 180; vgl. auch B., F.). — Über Osazone der Oxybrenztraubensäure vgl. NASTVOGEL, *A.* 248, 87; FENTON, RYFFEL, *Soc.* 81, 428; BERL, SMITH, *C.* 1908 II, 686; B., FODOR, *C.* 1910 II, 1039; DAKIN, *Biochem. J.* 13, 419. — $Ca(C_3H_3O_4)_2 + 2H_2O$. Verliert bei 100° 1 Mol H_2O (FENTON, WILKS, *Soc.* 101, 1578). — $Pb(C_3H_3O_4)_2 + PbO + H_2O$. Gelber Niederschlag (F., W.).

Semicarbazon $C_4H_7O_4N_3 = HO \cdot CH_2 \cdot C({:}N \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2) \cdot CO_2H$ oder $H_2N \cdot CO \cdot NH \cdot N{:}CH \cdot CH(OH) \cdot CO_2H$. *B.* Das Semicarbazidsalz entsteht aus Oxybrenztraubensäure oder Dioxymaleinsäure und Semicarbazidhydrochlorid (FENTON, WILKS, *Soc.* 101, 1579). — Semicarbazidsalz $C_4H_7O_4N_3 + CH_5ON_3$. Krystalle (aus Essigsäure). F: 221°.

β-Mercapto-α-oximino-propionsäure, Oxim der Mercaptobrenztraubensäure $C_3H_5O_3NS = HS \cdot CH_2 \cdot C({:}N \cdot OH) \cdot CO_2H$. *B.* Aus der Verbindung I (Syst. No. 3635) und

```
                    HN—CO                                    HN—CO
I. HO2C·CH·S·C      CH          II. HO2C·CO·CH2·S·C      CH
                    ||    ||                                 ||    ||
   HO2C·CO          N—C·CH3                                  N—C·CH3
```

der Verbindung II (Syst. No. 3635) durch Einw. von Hydroxylamin in alkal. Lösung (JOHNSON, SHEPARD, *Am.* 48, 288). — Prismen (aus heißem Wasser). Zersetzt sich bei 178—180°. — Verhalten bei der Reduktion: J., SH., *Am.* 48, 295.

2. Oxyoxocarbonsäuren $C_4H_6O_4$.

1. *3-Oxy-2-oxo-propan-carbonsäure-(1), γ-Oxy-acetessigsäure* $C_4H_6O_4 = HO \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CO_2H$.

γ-Äthoxy-acetessigsäureäthylester $C_8H_{14}O_4 = C_2H_5 \cdot O \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Aus Essigester und Äthoxyessigester in Gegenwart von Natrium (WEIZMANN, STEPHEN, AGASHE, *Soc.* 103, 1857). Aus Äthoxyessigester und Bromessigester in Gegenwart von amalgamiertem Zink (JOHNSON, *Am. Soc.* 35, 585; J., CHERNOFF, *Am. Soc.* 36, 1744; SOMMELET, *C. r.* 154, 706). — Farblose, an der Luft rasch sich färbende Flüssigkeit. Kp_{11}: 105—106°; Kp_{20}: 116—117° (S.); Kp_{22}: 113°; Kp_{52}: 132° (J., CH.). — Wird in alkoh. Lösung durch $FeCl_3$ rot gefärbt (S.). Reduziert ammoniakalische Silberlösung langsam in der Kälte, rasch in der Hitze (S.). Wird durch Einw. von 0,5 n-Natronlauge und nachfolgendes Ansäuern in CO_2 und Äthoxyaceton gespalten (S.). Liefert bei Behandlung mit $NaNO_2$ in alkal. Lösung und nachfolgendem Ansäuern α-Äthoxy-α'-oximino-aceton (W., ST., A.). Gibt mit Hydrazinhydrat in Alkohol 3-Äthoxymethyl-pyrazolon-(5) (Syst. No. 3635) (S.). Kondensiert sich mit Acetaldehyd in Gegenwart von Diäthylamin zu α.α'-Äthyliden-bis-[γ-äthoxy-acetessigsäureäthylester] (BRADSHAW, STEPHEN, WEIZMANN, *Soc.* 107, 809). Die Natriumverbindung liefert mit Benzylchlorid in alkoh. Lösung γ-Äthoxy-α-benzyl-acetessigester und γ-Äthoxy-α.α-dibenzyl-acetessigester (S.). — $Cu(C_8H_{13}O_4)_2$. Hellgrüne Nadeln (aus Benzol). F: 145—146°. Wird durch siedendes Wasser unter Bildung von Cu_2O zersetzt (S.).

Verbindung $C_6H_8O_3S$ oder $C_{12}H_{16}O_4S_2$ *(S. 871)*. Zur Konstitution vgl. a. JOHNSON, MORAN, KOHMANN, *Am. Soc.* **35**, 448.

2. ***2-Oxy-3-oxo-propan-carbonsäure-(1), β-Oxy-γ-oxo-buttersäure*** $C_4H_6O_4$ = OHC·CH(OH)·CH_2·CO_2H. *B.* Aus β-Oxy-γ.γ-diäthoxy-buttersäure durch Kochen mit verd. Schwefelsäure (DAKIN, *Biochem. J.* **13**, 413). — Amorph. Leicht löslich in Wasser und Alkohol, schwer in Äther und Chloroform. — Reduziert ammoniakalische Silberlösung in der Wärme. Über das p-Nitro-phenylosazon s. bei β.γ-Dioxo-buttersäure.

β-Oxy-γ.γ-diäthoxy-buttersäure $C_8H_{16}O_5$ = $(C_2H_5·O)_2$CH·CH(OH)·CH_2·CO_2H. *B.* Aus γ.γ-Diäthoxy-acetessigsäureäthylester in verd. Alkohol durch Reduktion mit Natriumamalgam (DAKIN, *Biochem. J.* **13**, 413). — Öl. Kp_5: 120° (Zers.). Löslich in ca. 6 Tln. kaltem Wasser; leicht löslich in Äther und Chloroform, ziemlich in Petroläther. — Liefert beim Kochen mit verd. Schwefelsäure β-Oxy-γ-oxo-buttersäure. — Natriumsalz. Löslich in Methanol. — Zinksalz. Leicht löslich.

Semicarbazon der β-Oxy-γ-oxo-buttersäure $C_5H_9O_4N_3$ = H_2N·CO·NH·N:CH·CH(OH)·CH_2·CO_2H. Prismen. F: 211° (Zers.) (DAKIN, *Biochem. J.* **13**, 414).

3. Oxyoxocarbonsäuren $C_5H_8O_4$.

1. ***3-Oxy-1-oxo-butan-carbonsäure-(1), γ-Oxy-α-oxo-n-valeriansäure*** $C_5H_8O_4$ = CH_3·CH(OH)·CH_2·CO·CO_2H.

γ-Acetoxy-α-oxo-n-valeriansäure $C_7H_{10}O_5$ = CH_3·CH(O·CO·CH_3)·CH_2·CO·CO_2H. *B.* Aus äquimolekularen Mengen Brenztraubensäure, Acetaldehyd und Essigsäureanhydrid bei 100° (WOHL, MAAG, *B.* **43**, 3292). — Kp_{12}: 100—103°.

2. ***3-Oxy-2-oxo-butan-carbonsäure-(1), γ-Oxy-γ-methyl-acetessigsäure*** $C_5H_8O_4$ = CH_3·CH(OH)·CO·CH_2·CO_2H.

γ-Äthoxy-γ-methyl-acetessigsäureäthylester $C_9H_{16}O_4$ = CH_3·CH(O·C_2H_5)·CO·CH_2·CO_2·C_2H_5. *B.* Aus α-Äthoxy-propionsäureäthylester und Bromessigester in Gegenwart von amalgamiertem Zink (JOHNSON, *Am. Soc.* **35**, 585). In besserer Ausbeute durch Kondensation von α-Äthoxy-propionsäureäthylester mit Äthylacetat in Gegenwart von Natrium (J., HADLEY, *Am. Soc.* **38**, 1850). — Kp_{16}: 107° (J., H.).

3. ***2-Oxy-3-oxo-butan-carbonsäure-(1), β-Oxy-lävulinsäure*** $C_5H_8O_4$ = CH_3·CO·CH(OH)·CH_2·CO_2H *(S. 873)*. *B.* Durch Oxydation des γ-Lactons der 3-Oxy-2-methyl-buten-(1)-dicarbonsäure-(1.4) mit $KMnO_4$ in sodaalkal. Lösung (PAULY, GILMOUR, WILL, *A.* **403**, 159).

4. ***4-Oxy-3-oxo-butan-carbonsäure-(2), γ-Oxy-α-methyl-acetessigsäure*** $C_5H_8O_4$ = HO·CH_2·CO·CH(CH_3)·CO_2H.

γ-Äthoxy-α-methyl-acetessigsäureäthylester $C_9H_{16}O_4$ = C_2H_5·O·CH_2·CO·CH(CH_3)·CO_2·C_2H_5. *B.* Aus Äthoxyacetonitril und α-Brom-propionsäureäthylester in benzolischer Lösung in Gegenwart von Zink; man zersetzt das Reaktionsprodukt mit 10%iger Schwefelsäure (SOMMELET, *Bl.* [4] **9**, 34). Aus α-Brom-propionsäureester und Äthoxyessigester in Gegenwart von amalgamiertem Zink (JOHNSON, CHERNOFF, *Am. Soc.* **35**, 593; *J. biol. Chem.* **14**, 315). Aus γ-Äthoxy-acetessigester und CH_3I in Gegenwart von Natriumäthylat in Alkohol (BRADSHAW, STEPHEN, WEIZMANN, *Soc.* **107**, 810). — Kp_{16}: 115° (B., ST., W.); Kp_{24}: 116° (J., CH.); Kp_{14}: 112—114°; Kp_{19}: 116,5—118,5°; Kp: 224—226° (geringe Zersetzung); D_4^0: 1,033; D_4^{17}: 1,017 (S.). — Gibt mit verd. alkoh. $FeCl_3$-Lösung eine violette Färbung (S.). Reduziert ammoniakalische Silberlösung in der Kälte (S.). Gibt beim Erhitzen mit Wasser auf 210° oder mit 10%iger Kalilauge auf dem Wasserbad (B., ST., W.) oder bei 48-stdg. Einw. von wäßr. 1 n-K_2CO_3-Lösung (S.) 1-Äthoxy-butanon-(2).

4. Oxyoxocarbonsäuren $C_6H_{10}O_4$.

1. ***4-Oxy-3-oxo-pentan-carbonsäure-(2), γ-Oxy-α.γ-dimethyl-acetessigsäure*** $C_6H_{10}O_4$ = CH_3·CH(OH)·CO·CH(CH_3)·CO_2H.

γ-Methoxy-α.γ-dimethyl-acetessigsäureäthylester $C_9H_{16}O_4$ = CH_3·CH(O·CH_3)·CO·CH(CH_3)·CO_2·C_2H_5. *B.* Man erwärmt Propionsäureäthylester mit α-Methoxy-propionsäureäthylester in Gegenwart von Natrium (JOHNSON, HADLEY, *Am. Soc.* **38**, 1850). — Kp_{14}: 105° (J., H.). — Mit Thioharnstoff in Gegenwart von Natriumäthylat entsteht 6-Oxo-2-thio-5-methyl-4-[α-methoxy-äthyl]-tetrahydropyrimidin (J., H., *Am. Soc.* **39**, 1923).

γ-Äthoxy-α.γ-dimethyl-acetessigsäureäthylester $C_{10}H_{18}O_4$ = CH_3·CH(O·C_2H_5)·CO·CH(CH_3)·CO_2·C_2H_5. *B.* Aus α-Äthoxy-propionsäureäthylester und α-Brom-propionsäureäthylester in Gegenwart von amalgamiertem Zink (JOHNSON, *Am. Soc.* **35**, 585; J., HADLEY,

Am. Soc. **38**, 1849). Aus α-Äthoxy-propionsäureäthylester und Propionsäureäthylester in Gegenwart von Natrium bei 85° (J., H.). — Kp_{14}: 114° (J., H.). — Mit Thioharnstoff in Gegenwart von Natriumäthylat entsteht 6-Oxo-2-thio-5-methyl-4-[α-äthoxy-äthyl]-tetrahydropyrimidin (J., H., *Am. Soc.* **39**, 1922).

2. ***1-Oxy-2-oxo-pentan-carbonsäure-(3), γ-Oxy-α-äthyl-acetessigsäure*** $C_6H_{10}O_4$ = $HO\cdot CH_2\cdot CO\cdot CH(C_2H_5)\cdot CO_2H$.

γ-Äthoxy-α-äthyl-acetessigsäureäthylester $C_{10}H_{18}O_4 = C_2H_5\cdot O\cdot CH_2\cdot CO\cdot CH(C_2H_5)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus Äthoxyacetonitril und α-Brom-buttersäureäthylester in benzolischer Lösung in Gegenwart von Zink; man zersetzt das Reaktionsprodukt mit 10%iger Schwefelsäure (SOMMELET, *Bl.* [4] **9**, 36). Aus γ-Äthoxy-acetessigester und C_2H_5I in Gegenwart von Natriumäthylat in Alkohol (BRADSHAW, STEPHEN, WEIZMANN, *Soc.* **107**, 810). — Kp_{15}: 124° (B., ST., W.); Kp_{18}: 125—128°; $D_4^{14,5}$: 1,0157 (S.). — Liefert beim Erhitzen mit Wasser auf 210° (B., ST., W.) oder bei der Einw. von 1 n-K_2CO_3-Lösung (S.) 1-Äthoxy-pentanon-(2). Reduziert ammoniakalische Silberlösung (S.). Gibt mit $FeCl_3$ eine blauviolette Färbung (S.).

3. ***4-Oxy-3-oxo-2-methyl-butan-carbonsäure-(2), γ-Oxy-α.α-dimethyl-acetessigsäure*** $C_6H_{10}O_4$ = $HO\cdot CH_2\cdot CO\cdot C(CH_3)_2\cdot CO_2H$.

γ-Äthoxy-α.α-dimethyl-acetessigsäureäthylester $C_{10}H_{18}O_4 = C_2H_5\cdot O\cdot CH_2\cdot CO\cdot C(CH_3)_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus Äthoxyacetonitril und α-Brom-isobuttersäureäthylester in benzolischer Lösung in Gegenwart von Zink; man zersetzt das Reaktionsprodukt mit verd. Schwefelsäure (SOMMELET, *Bl.* [4] **9**, 36). — Gelbliche Flüssigkeit. Kp_{17}: 114—116°; Kp_{14}: 111—113°. D_4^0: 1,065; D_4^{15}: 1,047. — Reduziert ammoniakalische Silberlösung. Liefert bei der Einw. von kalter alkoholischer 1 n-Kalilauge Äthoxymethyl-isopropyl-keton.

5. Oxyoxocarbonsäuren $C_7H_{12}O_4$.

1. ***1-Oxy-2-oxo-hexan-carbonsäure-(3), γ-Oxy-α-propyl-acetessigsäure*** $C_7H_{12}O_4$ = $HO\cdot CH_2\cdot CO\cdot CH(CH_2\cdot CH_2\cdot CH_3)\cdot CO_2H$.

γ-Äthoxy-α-propyl-acetessigsäureäthylester $C_{11}H_{20}O_4 = C_2H_5\cdot O\cdot CH_2\cdot CO\cdot CH(CH_2\cdot CH_2\cdot CH_3)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus γ-Äthoxy-acetessigester und Propyljodid in Gegenwart von Natriumäthylat in Alkohol (BRADSHAW, STEPHEN, WEIZMANN, *Soc.* **107**, 810). — Kp_{18}: 137°.

2. ***4-Oxy-2-oxo-4-methyl-pentan-carbonsäure-(3), α-[α-Oxy-isopropyl]-acetessigsäure*** $C_7H_{12}O_4$ = $HO\cdot C(CH_3)_2\cdot CH(CO\cdot CH_3)\cdot CO_2H$.

α-[α-Äthoxy-isopropyl]-acetessigsäureäthylester $C_{11}H_{20}O_4 = C_2H_5\cdot O\cdot C(CH_3)_2\cdot CH(CO\cdot CH_3)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. Über die Identität mit der von MERLING, WELDE (*A.* **366**, 135; *Hptw. Bd. III, S. 875*) beschriebenen Verbindung vgl. SCHEIBER, MEISEL, *B.* **48**, 246 Anm. 3. — *B.* In geringer Ausbeute aus „Chloracetol" und 2 Mol Natrium-acetessigester in siedendem absolutem Alkohol (SCH., M., *B.* **48**, 265). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 61°. — Gibt eine violettrote Färbung mit Eisenchlorid.

3. ***1-Oxy-2-oxo-4-methyl-pentan-carbonsäure-(3), γ-Oxy-α-isopropyl-acetessigsäure*** $C_7H_{12}O_4$ = $HO\cdot CH_2\cdot CO\cdot CH[CH(CH_3)_2]\cdot CO_2H$.

γ-Äthoxy-α-isopropyl-acetessigsäureäthylester $C_{11}H_{20}O_4 = C_2H_5\cdot O\cdot CH_2\cdot CO\cdot CH[CH(CH_3)_2]\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus γ-Äthoxy-acetessigester und Isopropyljodid in Gegenwart von Natriumäthylat in Alkohol (BRADSHAW, STEPHEN, WEIZMANN, *Soc.* **107**, 810). — Kp_{18}: 131°.

6. 1-Oxy-2-oxo-5-methyl-hexan-carbonsäure-(3), γ-Oxy-α-isobutyl-acetessigsäure $C_8H_{14}O_4 = (CH_3)_2CH\cdot CH_2\cdot CH(CO\cdot CH_2\cdot OH)\cdot CO_2H$.

γ-Äthoxy-α-isobutyl-acetessigsäureäthylester $C_{12}H_{22}O_4 = (CH_3)_2CH\cdot CH_2\cdot CH(CO\cdot CH_2\cdot O\cdot C_2H_5)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus γ-Äthoxy-acetessigester und Isobutyljodid in Gegenwart von Natriumäthylat in Alkohol (BRADSHAW, STEPHEN, WEIZMANN, *Soc.* **107**, 811). — Kp_{10}: 128°.

b) Oxy-oxo-carbonsäuren $C_nH_{2n-4}O_4$.

1. 1-Oxy-3-oxo-buten-(1)-carbonsäure-(2), α-[Oxymethylen]-acetessigsäure $C_5H_6O_4 = HO\cdot CH:C(CO\cdot CH_3)\cdot CO_2H$ ist desmotrop mit α-Formyl-acetessigsäure, S. 262.

α-[Äthoxymethylen]-acetessigsäureäthylester $C_9H_{14}O_4 = C_2H_5 \cdot O \cdot CH{:}C(CO \cdot CH_3) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ *(S. 878)*. Kp_8: 134°; $D_4^{16,6}$: 1,0711; $n_\alpha^{16,9}$: 1,4721; $n_D^{16,9}$: 1,476; $n_\beta^{16,9}$: 1,4871; $n_\gamma^{16,9}$: 1,4971 (v. AUWERS, *A.* **415**, 222). — Liefert beim Behandeln mit Wasserstoff in Gegenwart von kolloidalem Palladium α-Methyl-acetessigester (KÖTZ, SCHAEFFER, *B.* **45**, 1953; *J. pr.* [2] **88**, 632; J. D. RIEDEL, D. R. P. 266405; *C.* **1913** II, 1716; *Frdl.* **11**, 1185). Liefert bei der Einw. von Natrium-cyanacetamid (ERRERA, *B.* **33**, 2969; *G.* **31** I, 170) oder von Cyanessigester und NH_3 (SEN-GUPTA, *Soc.* **107**, 1363) 6-Oxy-2-methyl-5-cyan-pyridin-carbonsäure-(3)-äthylester.

2. 6-Oxy-2-oxo-hexen-(3)-carbonsäure-(3), α-[γ-Oxy-propyliden]-acetessigsäure $C_7H_{10}O_4 = HO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH{:}C(CO \cdot CH_3) \cdot CO_2H$.

α-[γ-Äthoxy-propyliden]-acetessigsäureäthylester $C_{11}H_{18}O_4 = C_2H_5 \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH{:}C(CO \cdot CH_3) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Aus β-Äthoxy-propionaldehyddiäthylacetal und Acetessigester in Gegenwart von Eisessig und konz. Schwefelsäure oder von $ZnCl_2$ in Eisessig (WOHL, MAAG, *B.* **43**, 3290). — Kp_{11}: 142—144°. — Entfärbt lebhaft Brom und Permanganat.

2. Oxy-oxo-carbonsäuren mit 5 Sauerstoffatomen.

a) Oxy-oxo-carbonsäure $C_nH_{2n-2}O_5$.

Inaktive „Oxyerythronsäure" $C_4H_6O_5$. *B.* Bei der Oxydation von Erythrit mit Salpetersäure (D: 1,2) (NEUBERG, *Bio. Z.* **24**, 167). — Amorph. — Reduziert FEHLINGsche Lösung bei gelindem Erwärmen. Gibt mit Naphthoresorcin und Salzsäure einen blauen Farbstoff. — $Ba(C_4H_5O_5)_2$. Amorph. Leicht löslich in Wasser. — **Basisches Bariumsalz.** Unlöslich. Färbt sich beim Erwärmen citronengelb.

b) Oxy-oxo-carbonsäuren $C_nH_{2n-4}O_5$.

1. 4-Oxy-1.3-dioxo-butan-carbonsäure-(1), Oxyacetyl-brenztraubensäure $C_5H_6O_5 = HO \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CO_2H$.

Äthoxyacetyl-brenztraubensäureäthylester $C_9H_{14}O_5 = C_2H_5 \cdot O \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Aus Äthoxyaceton und Äthyloxalat in Gegenwart von Natriumäthylat in absolut-alkoholischer Lösung bei 0° (PERATONER, *G.* **41** II, 691). — Gelbliches Öl. Kp_{20}: 135—140°. Löslich in Wasser und organischen Lösungsmitteln. — Die wäßr. Lösung färbt sich mit $FeCl_3$ kirschrot. — $Cu(C_9H_{13}O_5)_2$. Grün. Ziemlich löslich in Wasser.

2. 1-Oxy-2.4-dioxo-pentan-carbonsäure-(3), α-Oxyacetyl-acetessigsäure $C_6H_8O_5 = HO \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH(CO \cdot CH_3) \cdot CO_2H$.

α-Äthoxyacetyl-acetessigsäureäthylester $C_{10}H_{16}O_5 = C_2H_5 \cdot O \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH(CO \cdot CH_3) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Aus Äthoxyacetylchlorid und Natrium-acetessigester in Benzol (WEIZMANN, STEPHEN, AGASHE, *Soc.* **103**, 1858). — Kp_{12}: 132—133°. — Beim Erhitzen mit Wasser auf 250° entsteht Äthoxyaceton. Gibt mit $FeCl_3$ Purpurfärbung. — **Kupfersalz.** Krystalle (aus Benzol). Zersetzt sich bei 110°.

α-Amyloxyacetyl-acetessigsäureäthylester $C_{13}H_{22}O_5 = C_5H_{11} \cdot O \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH(CO \cdot CH_3) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Aus Amyloxyacetylchlorid und Natrium-acetessigester in Äther (WEIZMANN, STEPHEN, AGASHE, *Soc.* **103**, 1859). — Kp_{14}: 176°. — Gibt mit $FeCl_3$ Violettfärbung.

3. 6-Oxy-2.4-dioxo-hexan-carbonsäure-(3), α-[β-Oxy-propionyl]-acetessigsäure $C_7H_{10}O_5 = HO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH(CO \cdot CH_3) \cdot CO_2H$.

α-[β-Amyloxy-propionyl]-acetessigsäureäthylester $C_{14}H_{24}O_5 = C_5H_{11} \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH(CO \cdot CH_3) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Aus β-Amyloxy-propionylchlorid und Natrium-acetessigester in Äther (WEIZMANN, STEPHEN, AGASHE, *Soc.* **103**, 1859). — Kp_{12}: 175°.

3. Oxy-oxo-carbonsäuren mit 6 Sauerstoffatomen.

a) Oxy-oxo-carbonsäure $C_nH_{2n-2}O_6$.

„Oxyarabonsäure" $C_5H_8O_6$. *B.* Bei der Oxydation des Calciumsalzes der l-Arabonsäure mit H_2O_2 in Gegenwart von Ferriacetat (NEUBERG, HIRSCHBERG, *Bio. Z.* **27**, 335). — Die Lösung reduziert FEHLINGsche Lösung in der Kälte, ammoniakalische Silberlösung beim Erwärmen. Gibt mit Naphthoresorcin und HCl einen blauvioletten Farbstoff, mit Orcin und HCl einen in Amylalkohol mit smaragdgrüner Farbe löslichen Farbstoff. — $Ca(C_5H_7O_6)_2 + 2H_2O$. — Brucinsalz $C_{23}H_{26}O_4N_2 + C_5H_8O_6 + H_2O$.

b) Oxy-oxo-carbonsäuren $C_nH_{2n-4}O_6$.

1. **2-Oxy-1-oxo-äthan-dicarbonsäure-(1.2), α-Oxy-α'-oxo-bernsteinsäure, Oxyoxalessigsäure** $C_4H_4O_6 = HO_2C\cdot CO\cdot CH(OH)\cdot CO_2H$ bezw. **1.2-Dioxy-äthylen-dicarbonsäure-(1.2), Dioxymaleinsäure und Dioxyfumarsäure** $C_4H_4O_6 = HO_2C\cdot C(OH){:}C(OH)\cdot CO_2H$ s. S. 186.

2. **3-Oxy-2-oxo-propan-dicarbonsäure-(1.1), Oxyacetyl-malonsäure** $C_5H_6O_6 = HO\cdot CH_2\cdot CO\cdot CH(CO_2H)_2$.

Äthoxyacetyl-malonsäurediäthylester $C_{11}H_{18}O_6 = C_2H_5\cdot O\cdot CH_2\cdot CO\cdot CH(CO_2\cdot C_2H_5)_2$. *B.* Aus Äthoxyacetylchlorid und Natrium-malonester in Benzol (WEIZMANN, STEPHEN, AGASHE, *Soc.* **103**, 1858). — Kp_{19}: 165°. — Beim Erhitzen mit Wasser auf 250° entsteht Äthoxyaceton. Gibt mit $FeCl_3$ Purpurfärbung. — $Cu(C_{11}H_{17}O_6)_2$. Blaue Nadeln (aus Toluol oder Essigester). F: 104°.

Äthoxyacetyl-malonsäure-äthylester-nitril, Äthoxyacetylcyanessigsäureäthylester $C_9H_{13}O_4N = C_2H_5\cdot O\cdot CH_2\cdot CO\cdot CH(CN)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus Äthoxyacetylchlorid und Natrium-cyanessigester in Äther (WEIZMANN, STEPHEN, AGASHE, *Soc.* **103**, 1856). — Kp_{16}: 149°. — Gibt mit $FeCl_3$ Purpurfärbung. — $Cu(C_9H_{12}O_4N)_2$. F: 148°.

Acetylglykoloyl-cyanessigsäureäthylester $C_9H_{11}O_5N = CH_3\cdot CO\cdot O\cdot CH_2\cdot CO\cdot CH(CN)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus Natrium-cyanessigester und Acetylglykolsäurechlorid in Benzol (ANSCHÜTZ, *B.* **45**, 2375, 2377). — Nadeln (aus Petroläther). F: 49,5—50,5°. — Gibt beim Kochen mit Salzsäure oder Äthylalkohol 4-Oxo-2-imino-tetrahydrofuran-carbonsäure-(3)-äthylester. Bei der Einw. von Kaliumäthylat auf die alkoh. Lösung entsteht 2.4-Dioxo-3-cyan-tetrahydrofuran.

Acetylthioglykoloyl-cyanessigsäureäthylester $C_9H_{11}O_4NS = CH_3\cdot CO\cdot S\cdot CH_2\cdot CO\cdot CH(CN)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus Acetylthioglykolsäurechlorid und Natriumcyanessigester in absol. Äther (BENARY, *B.* **46**, 2105). — Nadeln (aus Alkohol). F: 70—71°. Leicht löslich in organischen Flüssigkeiten außer in Petroläther, kaum löslich in Wasser. — Reagiert sauer. Gibt in alkoh. Lösung mit $FeCl_3$ eine rote Färbung.

Carbaminylthioglykoloyl-cyanessigsäureäthylester $C_8H_{10}O_4N_2S = H_2N\cdot CO\cdot S\cdot CH_2\cdot CO\cdot CH(CN)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus Rhodanacetylcyanessigsäureäthylester durch Einw. von kalter konz. Schwefelsäure (BENARY, *B.* **43**, 1956). — Nadeln (aus Alkohol). F: 155—156°. Mäßig löslich in Alkohol, Äther, Benzol und Chloroform; schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in Sodalösung. — Die alkoh. Lösung färbt sich mit $FeCl_3$ rot. Gibt mit rauchender Salzsäure 4-Oxo-2-imino-tetrahydrothiophen-carbonsäure-(3)-äthylester.

Rhodanacetyl-cyanessigsäureäthylester $C_8H_8O_3N_2S = NC\cdot S\cdot CH_2\cdot CO\cdot CH(CN)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus Chloracetylcyanessigester und KSCN in Sodalösung (BENARY, *B.* **43**, 1955). — Weiche Nadeln (aus Äther). F: 82—84°. Leicht löslich in Alkohol, Benzol, Chloroform, schwer in Äther und Wasser; leicht löslich in Sodalösung. — Reagiert sauer. Die alkoh. Lösung wird durch $FeCl_3$ rot gefärbt. Gibt mit kalter konz. Schwefelsäure Carbaminylthioglykoloylcyanessigsäureäthylester, mit rauchender Salzsäure 4-Oxo-2-imino-tetrahydrothiophen-carbonsäure-(3)-äthylester.

Thio-bis-acetylcyanessigsäureäthylester $C_{14}H_{16}O_6N_2S = S[CH_2\cdot CO\cdot CH(CN)\cdot CO_2\cdot C_2H_5]_2$. *B.* Beim Einleiten von H_2S in die alkal. Lösung von Chloracetylcyanessigester

(BENARY, *B.* 43, 1947). — Blättchen (aus Alkohol). F: 98—99°. Mäßig löslich in Alkohol, Äther und Benzol; schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in Sodalösung. — Die alkoh. Lösung wird durch $FeCl_3$ rot gefärbt. Gibt in Eisessig mit Kupferacetat einen grünen Niederschlag. Gibt mit kalter konz. Schwefelsäure 2.4-Dioxo-tetrahydrofuran-carbonsäure-(3)-amid und 4-Oxo-2-imino-tetrahydrothiophen-carbonsäure-(3)-äthylester.

3. Oxyoxocarbonsäuren $C_6H_8O_6$.

1. ***3-Oxy-1-oxo-butan-dicarbonsäure-(1.3), α-Oxy-α'-oxo-α-methyl-glutarsäure*** $C_6H_8O_6 = HO_2C \cdot C(OH)(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CO_2H$.

2.2.4.4-Tetrachlor-3-oxy-1-oxo-butan-dicarbonsäure-(1.3) $C_6H_4O_6Cl_4 = HO_2C \cdot C(OH)(CHCl_2) \cdot CCl_2 \cdot CO \cdot CO_2H$. Diese Konstitution kommt vielleicht dem Hydrat der 2.2.5.5-Tetrachlor-cyclopentanol-(1)-dion-(3.4)-carbonsäure-(1) *(Hptw. Bd. X, S. 986)* zu.

2. ***4-Oxy-2-oxo-butan-dicarbonsäure-(1.1), [β-Oxy-propionyl]-malonsäure*** $C_6H_8O_6 = HO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH(CO_2H)_2$.

[β-Amyloxy-propionyl]-malonsäurediäthylester $C_{15}H_{26}O_6 = C_5H_{11} \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH(CO_2 \cdot C_2H_5)_2$. *B.* Aus β-Amyloxy-propionylchlorid und Natrium-malonsäurediäthylester in Benzol (WEIZMANN, STEPHEN, AGASHE, *Soc.* 103, 1860). — Kp_{18}: 190°.

c) Oxy-oxo-carbonsäuren $C_nH_{2n-6}O_6$.

1. **2-Oxy-5-oxo-hexen-(2)-dicarbonsäure-(3.4)** $C_8H_{10}O_6 = CH_3 \cdot C(OH):C(CO_2H) \cdot CH(CO \cdot CH_3) \cdot CO_2H$ bezw. **2.5-Dioxo-hexan-dicarbonsäure-(3.4), Diacetbernsteinsäure** $C_8H_{10}O_6 = CH_3 \cdot CO \cdot CH(CO_2H) \cdot CH(CO \cdot CH_3) \cdot CO_2H$ (s. S. 290).

2-Methoxy-5-oxo-hexen-(2)-dicarbonsäure-(3.4)-diäthylester, O-Methyl-diacetbernsteinsäurediäthylester $C_{13}H_{20}O_6 = CH_3 \cdot C(O \cdot CH_3):C(CO_2 \cdot C_2H_5) \cdot CH(CO \cdot CH_3) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Aus O-Methyl-isocarbopyrotritarsäureäthylester $\begin{matrix} CH_3 \cdot C(O \cdot CH_3):C—CO \\ | \quad >O \\ C_2H_5 \cdot O_2C \cdot C:C \cdot CH_3 \end{matrix}$ vom Schmelzpunkt 63° durch Einw. von Natriumäthylat (WILLSTÄTTER, CLARKE, *B.* 47, 306). — Viscoses Öl. Kp_{13}: 164—165°. Löslich in Natronlauge. — Gibt mit Eisenchlorid Violettfärbung. Gibt beim Kochen mit verd. Schwefelsäure Diacetbernsteinsäurediäthylester.

2. **2-Oxy-5-oxo-4-methyl-hexen-(2)-dicarbonsäure-(3.4)** $C_9H_{12}O_6 = CH_3 \cdot C(OH):C(CO_2H) \cdot C(CH_3)(CO \cdot CH_3) \cdot CO_2H$ bezw. **2.5-Dioxo-3-methyl-hexan-dicarbonsäure-(3.4), α-Methyl-α.α'-diacetyl-bernsteinsäure** $C_9H_{12}O_6 = CH_3 \cdot CO \cdot CH(CO_2H) \cdot C(CH_3)(CO \cdot CH_3) \cdot CO_2H$ ist nach der 2. Formel (S. 290) eingeordnet.

2-Methoxy-5-oxo-4-methyl-hexen-(2)-dicarbonsäure-(3.4)-diäthylester $C_{14}H_{22}O_6 = CH_3 \cdot C(O \cdot CH_3):C(CO_2 \cdot C_2H_5) \cdot C(CH_3)(CO \cdot CH_3) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Aus der Natrium- oder Kaliumverbindung des α-Methyl-α.α'-diacetyl-bernsteinsäurediäthylesters mit Dimethylsulfat (WILLSTÄTTER, CLARKE, *B.* 47, 304). — Kp_{10}: 160—161°. D_4^{15}: 1,1022.

2-Äthoxy-5-oxo-4-methyl-hexen-(2)-dicarbonsäure-(3.4)-diäthylester $C_{15}H_{24}O_6 = CH_3 \cdot C(O \cdot C_2H_5):C(CO_2 \cdot C_2H_5) \cdot C(CH_3)(CO \cdot CH_3) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Aus α-Methyl-α.α'-diacetyl-bernsteinsäurediäthylester durch Einw. von Diäthylsulfat auf die Natriumverbindung oder besser durch Einw. von konzentrierter alkoholischer Salzsäure auf den freien Ester (WILLSTÄTTER, CLARKE, *B.* 47, 305). — Dickes Öl. Kp_{14}: 163—164°.

3. **2-Oxy-5-oxo-4-äthyl-hexen-(2)-dicarbonsäure-(3.4)** $C_{10}H_{14}O_6 = CH_3 \cdot C(OH):C(CO_2H) \cdot C(C_2H_5)(CO \cdot CH_3) \cdot CO_2H$ bezw. **2.5-Dioxo-3-äthyl-hexan-dicarbonsäure-(3.4), α-Äthyl-α.α'-diacetyl-bernsteinsäure** $C_{10}H_{14}O_6 = CH_3 \cdot CO \cdot CH(CO_2H) \cdot C(C_2H_5)(CO \cdot CH_3) \cdot CO_2H$ ist nach der 2. Formel (S. 291) eingeordnet.

2-Methoxy-5-oxo-4-äthyl-hexen-(2)-dicarbonsäure-(3.4)-diäthylester $C_{15}H_{24}O_6 = CH_3 \cdot C(O \cdot CH_3):C(CO_2 \cdot C_2H_5) \cdot C(C_2H_5)(CO \cdot CH_3) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Aus der Natriumverbindung des α-Äthyl-α.α'-diacetyl-bernsteinsäurediäthylesters und Dimethylsulfat (WILLSTÄTTER, CLARKE, *B.* 47, 305). — Kp_9: ca. 156—157°.

4. Oxy-oxo-carbonsäuren mit 7 Sauerstoffatomen.

Oxy-oxo-carbonsäuren $C_nH_{2n-2}O_7$.

Oxyoxocarbonsäuren $C_6H_{10}O_7$.

1. ***1.2.3.4-Tetraoxy-5-oxo-pentan-carbonsäuren-(1), Tetraoxyadipinaldehydsäuren*** $C_6H_{10}O_7$ = OHC·CH(OH)·CH(OH)·CH(OH)·CH(OH)·CO_2H.

a) ***d-Glucuronsäure*** $C_6H_{10}O_7$ = OHC·C(H)(OH)—C(OH)(H)—C(H)(OH)—C(H)(OH)·CO_2H *(S. 884).* *V.* und *B.* Über die im normalen und pathologischen Harn täglich ausgeschiedene Menge und die Mehrausscheidung nach Eingabe verschiedener Arzneimittel vgl. C. TOLLENS, STERN, *H.* **64**, 39; T., *H.* **67**, 138; ST., *H.* **68**, 52; NEUBERG, Der Harn [Berlin 1911], S. 429; O. FÜRTH, Lehrbuch der physiologischen und pathologischen Chemie, Bd. II [Leipzig 1928], S. 307ff. — *B.* Bei der Spaltung von Chondrosin (Syst. No. 4835) mit heiß gesättigtem Barytwasser (SCHMIEDEBERG, *Ar. Pth.* **28**, 386) oder mit Natriumamalgam (LEVENE, LA FORGE, *J. biol. Chem.* **15**, 74; vgl. dagegen MÜLLER, *Z. Biol.* **42**, 534; STEUDEL, *H.* **34**, 359; ORGLER, NEUBERG, *H.* **37**, 412; FRÄNKEL, *A.* **351**, 345). Durch Hydrolyse von Scutellarin (Syst. No. 2617) mit heißer 30—40%iger Schwefelsäure (GOLDSCHMIEDT, *H.* **65**, 390; G., ZERNER, *M.* **31**, 476). Bei der Spaltung von Mucosin (Syst. No. 4847) mit Natriumamalgam (LEVENE, LÓPEZ-SUÁREZ, *J. biol. Chem.* **36**, 117). Bei der Hydrolyse des Saponins von Styrax japonica mit 5%iger Schwefelsäure (ASAHINA, MOMOYA, *Ar.* **252**, 66). Glucuronsäure entsteht in geringer Menge durch Oxydation von Glucose mit H_2O_2 in verdünnter wäßriger Lösung bei 37° (JOLLES, *M.* **32**, 625; *Bio. Z.* **34**, 243). — *Darst.* Durch Kochen von Mentholglucuronsäure mit verd. Schwefelsäure (NEUBERG, LACHMANN, *Bio. Z.* **24**, 419). — Das Kaliumsalz wird durch abgetötete Hefe unter Bildung von CO_2 zersetzt; Methylenblau hemmt die Zersetzung (PALLADIN, LOWTSCHINOWSKAJA, *Bio. Z.* **65**, 136). — Parenteral, subcutan und intravenös eingeführte Glucuronsäure wird durch den tierischen Organismus unverändert wieder ausgeschieden (BIBERFELD, *Bio. Z.* **65**, 479). — Da Carbonylverbindungen die von B. TOLLENS (*B.* **41**, 1788; *C.* **1908** II, 448) und C. TOLLENS (*H.* **56**, 115; *C.* **1909** I, 1358) zum Nachweis von Glucuronsäure empfohlene Farbreaktion, die nach dem Kochen mit Naphthoresorcin und HCl beim Ausschütteln mit Äther auftritt, störend beeinflussen (MANDEL, NEUBERG, *Bio. Z.* **13**, 148; N., *Bio. Z.* **24**, 436; NEUBERG, Der Harn [Berlin 1911], S. 434), so ist die Glucuronsäure zur Trennung von den Monosacchariden mit basischem Bleiacetat zu fällen; die aus dem Niederschlag in Freiheit gesetzte Glucuronsäure kocht man mit Naphthoresorcin und HCl und schüttelt die Lösung mit Benzol aus (VAN DER HAAR, *Bio. Z.* **88**, 209; vgl. auch NEUBERG, SANEYOSHI, *Bio. Z.* **36**, 56); aus dem angegebenen Grunde ist auch die von C. TOLLENS (*H.* **61**, 109) zur colorimetrischen Bestimmung der Glucuronsäure im Harn angegebene Naphthoresorcin-Reaktion unbrauchbar. Farbreaktion mit alkoh. α-Naphthollösung und konz. Schwefelsäure: GOLDSCHMIEDT, *H.* **65**, 390; **67**, 194; G., ZERNER, *M.* **31**, 487; vgl. auch UDRÁNSKY, *H.* **68**, 91. Der Nachweis der Glucuronsäure nach NEUBERG (*B.* **32**, 2395, 3386; MAYER, N., *H.* **29**, 260) mit p-Brom-phenylhydrazin ist unsicher (GOLDSCHMIEDT, ZERNER, *M.* **33**, 1227; *B.* **46**, 113; LEVENE, LA FORGE, *J. biol. Chem.* **15**, 71); über die Isolierung der Glucuronsäure mit Hilfe von aromatischen Hydrazinen vgl. BERGMANN, *B.* **54**, 1364 Anm. 2; B., WOLFF, *B.* **56**, 1060. Bestimmung auf Grund der reduzierenden Wirkung gegenüber Kupferoxyd: THIERFELDER, *H.* **11**, 400; BIBERFELD, *Bio. Z.* **65**, 483. — Zum Nachweis im normalen und pathologischen Harn vgl. TOLLENS, STERN, *H.* **64**, 39; JOLLES, *C.* **1910** I, 482; NEUBERG, Der Harn [Berlin 1911], S. 447; N., SANEYOSHI, *Bio. Z.* **36**, 56; N., SCHEWKET, *Bio. Z.* **44**, 502; J., *H.* **81**, 203; SCH., *Bio. Z.* **55**, 4; HOPPE-SEYLER, THIERFELDER, Handb. d. physiol. u. pathol. chemischen Analyse, 9. Auflage [Berlin 1924], S. 736.

Cinchoninsalz $C_{19}H_{22}ON_2 + C_6H_{10}O_7$. Nadeln (aus Wasser). F: 204° (bei langsamem Erhitzen); $[\alpha]_D$: +138,6° (c = 2); sehr wenig löslich oder unlöslich in organischen Lösungsmitteln außer in Alkohol (NEUBERG, *B.* **33**, 3320). — Chininsalz $C_{20}H_{24}O_2N_2 + C_6H_{10}O_7$. Krystalle. Sintert bei 175°, schmilzt bei 180°; $[\alpha]_D$: —80,1° (c = 9) (N., *B.* **33**, 3321). — Brucinsalz $C_{23}H_{26}O_4N_2 + C_6H_{10}O_7$. Nadeln (aus Alkohol). F: 200° (N., *B.* **33**, 3321).

b) ***d-Galakturonsäure*** $C_6H_{10}O_7$ = OHC·C(H)(OH)—C(OH)(H)—C(OH)(H)—C(H)(OH)·CO_2H. *B.* Bei der Hydrolyse von Polygalakturonsäure (aus Pektin, Syst. No. 4774) (EHRLICH, *Ch. Z.* **41**, 199; GAERTNER, *C.* **1919** IV, 577; E., *Die Deutsche Zuckerindustrie* **49**, 1050). Entsteht anscheinend auch

bei der Hydrolyse des Preßsafts von Citronen (Suarez, *Ch. Z.* 41, 87). — Nadeln. F: 159° (E.). Zeigt Mutarotation; Enddrehung $[\alpha]_D$: +53,4° (E.). — Reduziert Fehlingsche Lösung beim Erwärmen (E.). Geht bei der Oxydation mit Salpetersäure oder Bromwasser in Schleimsäure, bei der Destillation mit Säuren in Furfurol über (E.). Gibt mit Blausäure Carboxygalaktonsäure (S. 204) (S.). Gibt alle für Glucuronsäure charakteristischen Farbreaktionen (E.). — $Ba(C_6H_9O_7)_2$ (E.). — Cinchoninsalz $C_{19}H_{22}ON_2 + C_6H_{10}O_7$. Nädelchen (aus Wasser); F: 158° (Zers.); $[\alpha]_D$: +134° (in Wasser); leicht löslich in Alkohol, schwerer in Wasser (E.).

2. *Säure* $C_6H_{10}O_7$. *B.* Bei der Oxydation von d-Glucose mit Salpetersäure (D: 1,15), neben d-Zuckersäure (Neuberg, *Bio. Z.* 28, 356). — Reduziert Fehlingsche Lösung in der Kälte. Gibt Färbungen mit Naphthoresorcin, Phloroglucin und Orcin. — $Ba(C_6H_9O_7)_2$. Weißes Pulver (aus Wasser + Alkohol). Löslich in Wasser.

5. Oxy-oxo-carbonsäuren mit 8 Sauerstoffatomen.

a) Oxy-oxo-carbonsäure $C_nH_{2n-6}O_8$.

1.7-Dioxy-2.6-dioxo-4-methyl-heptan-dicarbonsäure-(3.5) $C_{10}H_{14}O_8 = CH_3 \cdot CH[CH(CO_2H) \cdot CO \cdot CH_2 \cdot OH]_2$.

1.7-Diäthoxy-2.6-dioxo-4-methyl-heptan-dicarbonsäure-(3.5)-diäthylester, α.α'-Äthyliden-bis-[γ-äthoxy-acetessigsäureäthylester] $C_{18}H_{30}O_8 = CH_3 \cdot CH[CH(CO_2 \cdot C_2H_5) \cdot CO \cdot CH_2 \cdot O \cdot C_2H_5]_2$. *B.* Aus Acetaldehyd und γ-Äthoxy-acetessigester in Gegenwart von Diäthylamin (Bradshaw, Stephen, Weizmann, *Soc.* 107, 809). — Nadeln (aus Methanol). F: 96°. — Beim Kochen mit verd. Schwefelsäure entsteht 4-Äthoxy-1-methyl-3-äthoxymethyl-cyclohexen-(3)-on-(5).

b) Oxy-oxo-carbonsäure $C_nH_{2n-8}O_8$.

2-Oxy-1.3.5-trioxo-pentan-dicarbonsäure-(1.5) $C_7H_6O_8 = HO_2C \cdot CO \cdot CH(OH) \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CO_2H$.

2-Äthoxy-1.3.5-trioxo-pentan-dicarbonsäure-(1.5)-diäthylester $C_{13}H_{18}O_8 = C_2H_5 \cdot O_2C \cdot CO \cdot CH(O \cdot C_2H_5) \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Durch Einw. von Äthyloxalat auf die Natrium-Verbindung des Äthoxyacetyl-brenztraubensäureäthylesters bei 140—150° (Peratoner, *G.* 41 II, 692). — Nadeln oder Schuppen. F: 124—125°. — Gibt mit Jodwasserstoffsäure (D: 1,7) Pimelinsäure.

6. Oxy-oxo-carbonsäuren mit 9 Sauerstoffatomen.

Oxy-oxo-carbonsäure $C_nH_{2n-8}O_9$.

3-Oxy-2.4-dioxo-hexan-tricarbonsäure-(1.1.5) $C_9H_{10}O_9 = (HO_2C)_2CH \cdot CO \cdot CH(OH) \cdot CO \cdot CH(CH_3) \cdot CO_2H$. Über eine Säure, der diese Formel zugeschrieben wird, vgl. bei Malonsäurediäthylester, Ergw. Bd. II, S. 251.

V. Sulfonsäuren.

Als Ester der Thiosulfonsäuren sind durch Arbeiten nach dem Literatur-Schlußtermin des Ergänzungswerkes [1. I. 1920] (SMILES, GIBSON, *Soc.* **125**, 176; MILLER, SM., *Soc.* **127**, 224; G., M., SM., *Soc.* **127**, 1821; BROOKER, SM., *Soc.* **1926**, 1723) die früher als R·SO·SO·R formulierten „Disulfoxyde" erkannt worden.

A. Monosulfonsäuren.

Monosulfonsäuren $C_nH_{2n+2}O_3S$.

1. Methansulfonsäure, „Methylsulfonsäure" $CH_4O_3S = CH_3 \cdot SO_3H$ *(S. 4)*. *B.* Bei der elektrolytischen Oxydation von Methylrhodanid in essigsaurer-salzsaurer Lösung bei 30—40° (FICHTER, SCHONLAU, *B.* **48**, 1153). Aus Methyl-[γ-amino-propyl]-sulfon und rauchender Salpetersäure bei 200° (SCHNEIDER, *A.* **375**, 234). Aus Methyljodid und Alkalisulfiten (ARBUSOW, KARTASCHEW, Ж. **46**, 284; *C.* **1914** I, 2156). Man leitet durch $CH_3 \cdot MgI$ in Äther einen SO_2-Strom, zersetzt das Reaktionsprodukt mit Wasser und erwärmt die wäßr. Lösung mit Brom (BÖESEKEN, VAN OCKENBURG, *R.* **33**, 319). Bei der Einw. von konz. Salpetersäure auf Eiweißstoffe (MÖRNER, *H.* **93**, 190; **101**, 18). — Bei der Elektrolyse von methansulfonsaurem Kalium an einer Platinanode bilden sich CO_2, Kaliumsulfat und Kaliumpersulfat; beim Kochen der stark sauer gewordenen Lösung entweicht Formaldehyd (FICHTER, LICHTENHAHN, *B.* **48**, 1961). — Ammoniumsalz. 100 cm³ der bei Zimmertemperatur gesättigten Lösung in 95%igem Alkohol enthalten 3,83 g (ARBUSOW, KARTASCHEW, Ж. **46**, 290; *C.* **1914** I, 2156). — $LiCH_3O_3S$. Blättchen. 100 cm³ der bei Zimmertemperatur gesättigten Lösung in 95%igem Alkohol enthalten 7,42 g (A., K.). — $NaCH_3O_3S$. Krystalle. 100 cm³ der bei Zimmertemperatur gesättigten Lösung in 95%igem Alkohol enthalten 0,42 g (A., K.). — KCH_3O_3S. Krystalle. 100 cm³ der bei Zimmertemperatur gesättigten Lösung in 95%igem Alkohol enthalten 0,23 g (A., K.). — $RbCH_3O_3S$. Krystalle. 100 cm³ der bei Zimmertemperatur gesättigten Lösung in 95%igem Alkohol enthalten 0,23 g (A., K.). — $CsCH_3O_3S$. Krystalle. 100 cm³ der bei Zimmertemperatur gesättigten Lösung in 95%igem Alkohol enthalten 0,22 g (A., K.). — $Ba(CH_3O_3S)_2$. Krystallisiert bei gewöhnlicher Temperatur mit $1^1/_2$ H_2O, die größtenteils beim Aufbewahren über H_2SO_4 abgegeben werden (COLLMANN, *A.* **148**, 104; MÖRNER, *H.* **93**, 185), in der Wärme ohne Krystallwasser (M.). Verändert sich nicht beim Erhitzen auf 200° (M.). — $Y(CH_3O_3S)_3 + 4\,H_2O$. Krystalle. Sehr leicht löslich (PRATT, JAMES, *Am. Soc.* **33**, 1330). — $Nd(CH_3O_3S)_3 + 3^1/_2 H_2O$. Krystalle (JAMES, HOBEN, ROBINSON, *Am. Soc.* **34**, 279). Sehr leicht löslich in Wasser, löslich in Alkohol, schwer löslich in Aceton, unlöslich in Äther. Bei 100° entweichen $3\,H_2O$. — $Sm(CH_3O_3S)_3 + 3^1/_2 H_2O$. Blaßgelbe Krystalle (J., H., R.). Leicht löslich in Wasser und Alkohol, schwer in Aceton, unlöslich in Äther. Bei 100° entweichen $3\,H_2O$.

Methansulfonsäurechlorid $CH_3O_2ClS = CH_3 \cdot SO_2Cl$ *(S. 5)*. Kp: 160° (BÖESEKEN, VAN OCKENBURG, *R.* **33**, 320). — Bildet mit $AlCl_3$ die Verbindung $CH_3 \cdot SO_2Cl + AlCl_3$, die beim Erhitzen CH_3Cl liefert. Gibt mit Benzol in Gegenwart von $AlCl_3$ Methyl-phenyl-sulfon.

Methansulfonsäureamid $CH_5O_2NS = CH_3 \cdot SO_2 \cdot NH_2$ *(S. 5)*.

S. 5, Z. 16—18 v. o. statt „Alkohol; ..... Alkohol und Benzol" lies: „Äther; das feste Reaktionsprodukt wurde mit einem Gemisch von Alkohol und Benzol ausgezogen und aus siedendem, etwas Alkohol enthaltendem Benzol umkrystallisiert".

Chlorjodmethansulfonsäure $CH_2O_3ClIS = CHClI \cdot SO_3H$ s. Ergw. Bd. II, S. 20.

2. Äthansulfonsäure, „Äthylsulfonsäure" $C_2H_6O_3S = C_2H_5 \cdot SO_3H$ *(S. 5)*. *B.* Zur Bildung bei der Verseifung von Diäthylsulfit vgl. BAGGESGAARD-RASMUSSEN, *B.* **52**, 1069. Äthansulfonsäure entsteht aus Äthylrhodanid in Eisessig + konz. Salzsäure bei der elektrolytischen Oxydation an einer Platinanode bei 15—20° (FICHTER, WENK, *B.* **45**, 1374). Beim Einleiten von SO_2 in Äthylmagnesiumjodid in Äther, Zersetzen des Reaktionsproduktes mit Wasser und Oxydieren der wäßr. Lösung mit Brom (BÖESEKEN, VAN OCKENBURG, *R.* **33**, 322). — Beim Erwärmen mit H_2O_2 in Gegenwart von Ferrosulfat entstehen Acetaldehyd und H_2SO_4 (MANDEL, NEUBERG, *Bio. Z.* **71**, 181). — Natriumsalz. Elektrische Leitfähigkeit in methylalkoholischer Lösung: LIFSCHITZ, BECK, *Helv.* **2**, 137. — Kaliumsalz. Die wäßr. Lösung ist auch bei hohen Konzentrationen optisch völlig durchlässig (SCHAEFER, *Z. anorg. Ch.* **104**, 240). — $Y(C_2H_5O_3S)_3 + 4H_2O$. Krystalle (aus Alkohol + Äther). Sehr leicht löslich (PRATT, JAMES, *Am. Soc.* **33**, 1330). — $Nd(C_2H_5O_3S)_3 + 3H_2O$. Schwach amethystfarbene Krystalle. Unlöslich in Aceton und Äther, löslich in Alkohol, sehr leicht löslich in Wasser (JAMES, HOBEN, ROBINSON, *Am. Soc.* **34**, 279). — $Sm(C_2H_5O_3S)_3 + 3H_2O$. Blaßgelbe Krystalle (J., H., R., *Am. Soc.* **34**, 276). Leicht löslich in Wasser und Alkohol; unlöslich in Aceton und Äther. Wird bei 100° wasserfrei.

Äthansulfonsäureäthylester $C_4H_{10}O_3S = C_2H_5 \cdot SO_2 \cdot O \cdot C_2H_5$ *(S. 6)*. Kp_{14}: 104° (WALDEN, *Ph. Ch.* **70**, 578); Kp_{25}: 121,5°; D_4^{0}: 1,1461; D_4^{40}: 1,1208; D_4^{75}: 1,0947 (W., SWINNE, *Ph. Ch.* **79**, 725). Oberflächenspannung zwischen 17,6° (35,15 dyn/cm) und 96,5° (27,39 dyn/cm): W., S. Ultraviolettes Absorptionsspektrum: SCHAEFER, *Z. anorg. Ch.* **104**, 239; *Z. El. Ch.* **21**, 184. Dielektrizitätskonstante bei 1,2°: 45,5; bei 20°: 41,9 (W.). — Gibt mit Phenylmagnesiumbromid in Äther Äthylphenylsulfon (STRECKER, *B.* **43**, 1136) und wenig Äthylbenzol (FERNS, LAPWORTH, *Soc.* **101**, 284).

Äthansulfonsäurechlorid $C_2H_5O_2ClS = C_2H_5 \cdot SO_2Cl$ *(S. 6)*. *B.* Durch Erhitzen von äthansulfonsaurem Natrium mit Thionylchlorid (BÖESEKEN, VAN OCKENBURG, *R.* **33**, 322). — Kp: 171°. — Liefert beim Erhitzen mit $AlCl_3$ SO_2, Äthylchlorid und HCl neben einem harzigen Rückstand.

Äthansulfonsäureamid $C_2H_7O_2NS = C_2H_5 \cdot SO_2 \cdot NH_2$ *(S. 6)*. Nadeln (aus Benzol); Prismen (aus Äther, Essigester und Aceton). F: 60° (FRANCHIMONT, *C.* **1913** II, 1960). — Bei der Einw. von HNO_3 wird unter Explosion N_2O abgespalten. Bei Einw. von Salpeterschwefelsäure bei niedriger Temperatur entsteht Äthansulfonsäurenitramid.

Oxalsäure-bis-[äthansulfonylamid] $C_6H_{12}O_6N_2S_2 = C_2H_5 \cdot SO_2 \cdot NH \cdot CO \cdot CO \cdot NH \cdot SO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Beim Kochen von Äthansulfonsäureamid mit Oxalylchlorid in Benzol (FRANCHIMONT, *C.* **1913** II, 1960; **1914** I, 459). — Krystalle (aus Wasser oder Alkohol). F: 224°. Die Lösungen reagieren sauer. Spaltet beim Kochen mit Wasser Oxalsäure ab.

Äthansulfonsäurenitramid $C_2H_6O_4N_2S = C_2H_5 \cdot SO_2 \cdot NH \cdot NO_2$. *B.* Aus Äthansulfonsäureamid und Salpeterschwefelsäure bei niedriger Temperatur (FRANCHIMONT, *C.* **1913** II, 1960). — Krystalle (aus Benzol). F: ca. 70°.

Äthanthiosulfonsäureäthylester $C_4H_{10}O_2S_2 = C_2H_5 \cdot SO_2 \cdot S \cdot C_2H_5$. Diese Formel kommt auf Grund von Arbeiten nach dem Literatur-Schlußtermin des Ergänzungswerkes [1. I. 1920] (SMILES, GIBSON, *Soc.* **125**, 176; MILLER, SM., *Soc.* **127**, 224; G., M., SM., *Soc.* **127**, 1821; BROOKER, SM., *Soc.* **1926**, 1723) dem Diäthyldisulfoxyd (Ergw. Bd. I, S. 173) zu.

3. Propan-sulfonsäure-(1), „Propylsulfonsäure" $C_3H_8O_3S = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot SO_3H$ *(S. 7)*. $Nd(C_3H_7O_3S)_3 + 3H_2O$. Krystalle. Sehr leicht löslich in Wasser, löslich in Aceton und Alkohol. Verliert bei 100° $2^1/_2 H_2O$ (JAMES, HOBEN, ROBINSON, *Am. Soc.* **34**, 280). — $Sm(C_3H_7O_3S)_3 + 4{,}5H_2O$. Gelbliches Pulver (J., H., R., *Am. Soc.* **34**, 277). Löslich in Wasser, Alkohol und Aceton, unlöslich in Äther. Verliert bei 100° $4H_2O$.

4. 2-Methyl-propan-sulfonsäure-(1) $C_4H_{10}O_3S = (CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot SO_3H$ *(S. 8)*. $Nd(C_4H_9O_3S)_3 + 4H_2O$. Schwach amethystfarbene Krystalle (JAMES, HOBEN, ROBINSON, *Am. Soc.* **34**, 280). Löslich in Alkohol, sehr leicht löslich in Wasser. — $Sm(C_4H_9O_3S)_3 + 3^1/_2 H_2O$. Krystalle (J., H., R., *Am. Soc.* **34**, 277). Verliert bei 100° $2^1/_2 H_2O$.

5. Isopentansulfonsäure, „Isoamylsulfonsäure" $C_5H_{12}O_3S = C_5H_{11} \cdot SO_3H$.

Isopentanthiosulfonsäure $C_5H_{12}O_2S_2 = C_5H_{11} \cdot SO_2 \cdot SH$. *B.* Aus Isopentansulfonsäurechlorid und Natriumsulfid (WAHLSTEDT, *Acta Univers. Lund.* **16**, 2. Abt., Abhandl. II). — $AgC_5H_{11}O_2S_2$. Voluminöse Fällung. Löslich in Ammoniak. Beständig gegen kalte verdünnte Salpetersäure. Färbt sich bei Belichtung sowie durch Einw. von warmem Wasser dunkel.

6. **Hexadecan-sulfonsäure-(1), „Cetylsulfonsäure"** $C_{16}H_{34}O_3S = CH_3 \cdot [CH_2]_{15} \cdot SO_3H$. *B.* Aus dem aus Cetyljodid und NaHS in Alkohol erhaltenen Cetylmercaptan durch Oxydation mit wäßr. $KMnO_4$-Lösung (REYCHLER, *C.* **1913** II, 132, 491; **1914** I, 583). — Gelbliche, seifenartige Masse. Schwer löslich in kaltem, leicht in heißem Wasser, löslich in Alkohol, Äther, Benzol und Eisessig. Elektrische Leitfähigkeit der wäßr. Lösungen: R. Schäumt in warmer wäßr. Lösung; die Lösung hat Seifencharakter. — Natriumsalz. Leicht löslich in heißem Wasser unter Schaumbildung. Elektrische Leitfähigkeit der wäßr. Lösungen: R. — Silbersalz. Stäbchen; löslich in Wasser (R., *C.* **1913** II, 1376). — $Ba(C_{16}H_{33}O_3S)_2$. Unlöslich in Wasser. — Bleisalz. Unlöslich.

B. Disulfonsäuren.

Disulfonsäuren $C_nH_{2n+2}O_6S_2$.

1. **Methandisulfonsäure, Methionsäure** $CH_4O_6S_2 = HO_3S \cdot CH_2 \cdot SO_3H$ s. Ergw. Bd. I, S. 303.

2. **Disulfonsäuren** $C_2H_6O_6S_2$.

1. *Äthan-disulfonsäure-(1.1), Methylmethionsäure* $C_2H_6O_6S_2 = HO_3S \cdot CH(CH_3) \cdot SO_3H$ s. Ergw. Bd. I, S. 327.

2. *Äthan-disulfonsäure-(1.2), „Äthylendisulfonsäure"* $C_2H_6O_6S_2 = HO_3S \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot SO_3H$ *(S. 11)*. *B.* In geringer Menge bei der Elektrolyse von sulfoessigsaurem Barium (FICHTER, *Z. El. Ch.* **20**, 473; F., LICHTENHAHN, *B.* **48**, 1950). Aus dem bromwasserstoffsauren Salz des S-Äthylen-bis-[N-phenyl-isothioharnstoffs] $[C_6H_5 \cdot NH \cdot C(:NH) \cdot S \cdot CH_2—]_2$ mit $Ba(ClO_3)_2$ und 20%iger Salzsäure bei 50—70° (KUČERA, *M.* **35**, 149). — Salze: BLEICHER, *Z. Kr.* **51**, 502. — $(NH_4)_2C_2H_4O_6S_2$. Monokline Prismen (aus Wasser). D: 1,77. — $Li_2C_2H_4O_6S_2 + 2H_2O$. Monoklin; bildet in der Kälte Säulen, in der Wärme Tafeln (aus Wasser). D: 1,817. — $NH_4LiC_2H_4O_6S_2$. Monokline Prismen (aus Wasser). D: 1,768. — $Na_2C_2H_4O_6S_2$. Das von GUARESCHI (*G.* **9**, 88) beschriebene Salz konnte von BLEICHER nicht wieder erhalten werden. — $Na_2C_2H_4O_6S_2 + 2H_2O$. Krystallisiert oberhalb ca. 15° in monoklinen Prismen oder Tafeln, bisweilen in Pseudooktaedern; D: 1,939. Unterhalb 15° entstehen monokline Tafeln; D: 1,88. — $(NH_4)_2Na_4(C_2H_4O_6S_2)_3$. Monokline Prismen (aus Wasser). D: 1,8915. — $K_2C_2H_4O_6S_2$. Monokline Prismen oder Tafeln (aus Wasser). D: 2,221. — $LiKC_2H_4O_6S_2 + H_2O$. Monokline Säulen (aus Wasser). D: 1,874. — $NaKC_2H_4O_6S_2 + 2H_2O$. Rhombische Tafeln (aus Wasser). D: 1,947. — $CuC_2H_4O_6S_2 + 4H_2O$. Trikline Säulen (aus Wasser). D: 2,061. — $MgC_2H_4O_6S_2 + 4H_2O$. Trikline Prismen, selten Tafeln (aus Wasser). D: 1,727. — $SrC_2H_4O_6S_2 + H_2O$. Oberhalb 60° krystallisieren monokline, sehr kleine Krystalle; D: 2,355; unterhalb 60° entstehen monokline Tafeln; D: 2,453. — $BaC_2H_4O_6S_2$. Rhombische Tafeln (aus Wasser). D: 2,779. — $BaC_2H_4O_6S_2 + H_2O$. Rhombische Krystalle (aus Wasser). D: 2,673. — $ZnC_2H_4O_6S_2 + 2H_2O$. Trikline (?) Tafeln (aus Wasser). D: 1,84. — $ZnC_2H_4O_6S_2 + 3H_2O$. Trikline Tafeln (aus Wasser). D: 2,043. — $CdC_2H_4O_6S_2 + 2H_2O$. Trikline, häufig verzwillingte Prismen (aus Wasser). D: 2,57. — $Nd_2(C_2H_4O_6S_2)_3 + 10H_2O$. Amethystfarbene Krystalle (JAMES, HOBEN, ROBINSON, *Am. Soc.* **34**, 280). Unlöslich in Alkohol und Aceton, sehr leicht löslich in Wasser. Verliert bei 100° 6 H_2O. — $Sm_2(C_2H_4O_6S_2)_3 + 4H_2O$. Gelbe Krystalle (J., H., R.). Löslich in Wasser, schwer löslich in Alkohol, unlöslich in Aceton.

C. Trisulfonsäuren.

Trisulfonsäure $C_nH_{2n+2}O_9S_3$.

Methantrisulfonsäure $CH_4O_9S_3 = HC(SO_3H)_3$ s. Ergw. Bd. II, S. 20.

D. Oxy-sulfonsäuren.

Sulfonsäuren der Monooxyverbindungen.

Nach dem Literatur-Schlußtermin des Ergänzungswerks [1. I. 1920] ist es durch Arbeiten von RASCHIG (*B.* **59**, 859) und RASCHIG, PRAHL (*B.* **59**, 2025; **61**, 179; *A.* **448**, 265) wahrscheinlich gemacht, daß die Aldehyd- bezw. Ketonbisulfit-Verbindungen gemäß der alten Auffassung von ERLENMEYER sen. (s. EIBNER, *A.* **316**, 94) und von SCHIFF (*A.* **210**, 131) als gem.-Oxy-sulfonsäuren $(R)(R')C(OH)\cdot SO_3H$ aufzufassen sind, und daß die Unbeständigkeit dieser Verbindungen eine Folge der Bindung zweier Funktionen an das gleiche C-Atom ist (vgl. dazu auch Leitsätze *Hptw. Bd. I, S. 8*). Dieser Schluß scheint auch durch die Untersuchung der Röntgen-Absorptionsspektren durch STELLING (zit. von R., P., *B.* **61**, 189) gestützt zu werden. Vgl. dagegen SCHROETER, SULZBACHER (*B.* **61**, 1616; vgl. a. SCH., *B.* **59**, 2341).

Sulfonsäuren der Monooxyverbindungen $C_nH_{2n+2}O$.

1. Sulfonsäure des Methanols CH_4O.

Oxymethansulfonsäure $CH_4O_4S = HO\cdot CH_2\cdot SO_3H$ s. Ergw. Bd. I, S. 303.

2. Sulfonsäure des Äthanols C_2H_6O.

2-Oxy-äthan-sulfonsäure-(1), Isäthionsäure $C_2H_6O_4S = HO\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot SO_3H$ *(S. 13)*. Kondensiert sich mit Aminosäuren bei 140° zu N-Isäthionyl-aminosäuren $HO\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot SO_2\cdot NH\cdot R\cdot CO_2H$ (SALKOWSKI, *B.* **49**, 1376; *H.* **101**, 1).

2-Acetoxy-äthan-sulfonsäure-(1)-chlorid, Acetisäthionsäurechlorid $C_4H_7O_4ClS = CH_3\cdot CO\cdot O\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot SO_2Cl$. *B.* Aus dem aus isäthionsaurem Kalium und Acetylchlorid erhaltenen Kaliumsalz der Acetylisäthionsäure (KOHLER, *Am.* **20**, 683) beim Erwärmen mit Phosphorpentachlorid (ANSCHÜTZ, *A.* **415**, 97). — Wasserhelle, leicht bewegliche Flüssigkeit. Kp_{14}: 130—132°.

3. Sulfonsäure des Propanols-(2) $C_3H_8O = CH_3\cdot CH(OH)\cdot CH_3$.

3-Chlor-2-oxy-propan-sulfonsäure-(1) $C_3H_7O_4ClS = CH_2Cl\cdot CH(OH)\cdot CH_2\cdot SO_3H$ *(S. 16)*. *B.* Das Natriumsalz entsteht aus α-Dichlorhydrin und siedender wäßriger Na_2SO_3-Lösung (WOLFF, D. R. P. 258473; *C.* **1913** I, 1482; *Frdl.* **11**, 894).

E. Oxo-sulfonsäuren.

Sulfonsäuren der Monooxoverbindungen.

Sulfonsäuren der Monooxoverbindungen $C_nH_{2n}O$.

1. Sulfonsäuren des Äthanals C_2H_4O.

2-Oxo-äthan-sulfonsäure-(1), Sulfoacetaldehyd, Acetaldehydsulfonsäure $C_2H_4O_4S = HO_3S\cdot CH_2\cdot CHO$. *B.* Aus Acetaldehyddisulfonsäure-bis-[äthyl-phenyl-amid] (Syst. No. 1665) mit rauchender Salzsäure bei 100° (SCHROETER, *A.* **418**, 253). — $Ba(C_2H_3O_4S)_2 + H_2O$. Krystallpulver (aus Wasser + Alkohol).

2-Oxo-äthan-disulfonsäure-(1.1), Acetaldehyddisulfonsäure $C_2H_4O_7S_2 = OHC\cdot CH(SO_3H)_2$ s. Ergw. Bd. I, S. 394.

2. Sulfonsäure des Propanals C_3H_6O.

3-Oxo-propan-sulfonsäure-(1), β-Sulfo-propionaldehyd, Propionaldehyd-β-sulfonsäure $C_3H_6O_4S = HO_3S \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CHO$.

β-Sulfo-propionaldehydschweflige Säure $C_3H_8O_7S_2 = HO_3S \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(OH) \cdot O \cdot SO_2H$ [1]) (vgl. *S. 18*). *B.* Das Dikaliumsalz entsteht aus Acrolein und $KHSO_3$ in wäßr. Lösung (NOTTBOHM, *A.* **412**, 53, 67). — Das Dikaliumsalz liefert beim Kochen mit Malonsäure oder saurem Kaliummalonat in wäßr. Lösung und Erhitzen des Reaktionsproduktes auf 150° Butan-carbonsäure-(1)-disulfonsäure-(2.4). — $K_2C_3H_6O_7S_2$.

3. Sulfonsäure des Butanals C_4H_8O.

4-Oxo-butan-sulfonsäure-(2), β-Sulfo-butyraldehyd, Butyraldehyd-β-sulfonsäure $C_4H_8O_4S = CH_3 \cdot CH(SO_3H) \cdot CH_2 \cdot CHO$.

β-Sulfo-butyraldehydschweflige Säure $C_4H_{10}O_7S_2 = CH_3 \cdot CH(SO_3H) \cdot CH_2 \cdot CH(OH) \cdot O \cdot SO_2H$ [1]) *(S. 19)*. *B.* Das Dikaliumsalz entsteht aus Crotonaldehyd und $KHSO_3$ in wäßr. Lösung (NOTTBOHM, *A.* **412**, 74). — Das Dikaliumsalz liefert beim Kochen mit Malonsäure oder saurem Kaliummalonat in wäßr. Lösung und Erhitzen des Reaktionsproduktes auf 150° β.δ-Disulfo-n-capronsäure.

4. Sulfonsäuren des 2.6-Dimethyl-octanals-(8) $C_{10}H_{20}O = (CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CHO$.

Labile „Tetrahydrocitraltrisulfonsäure" $C_{10}H_{22}O_{10}S_3 = (CH_3)_2C_7H_{11}(SO_3H)_2 \cdot CH(OH) \cdot O \cdot SO_2H$ [1]). *B.* Das Trinatriumsalz entsteht aus Citral beim Schütteln mit einer Lösung von Na_2SO_3 und $NaHSO_3$ neben einer geringen Menge des Trinatriumsalzes der stabilen Form (ROMEO, *G.* **48** I, 49). — Kalilauge scheidet aus der wäßr. Lösung des Trinatriumsalzes Citral ab. — $Na_3C_{10}H_{19}O_{10}S_3$. Leicht pulverisierbare Masse. Sehr leicht löslich in Wasser, etwas löslich in Methanol.

Stabile „Tetrahydrocitraltrisulfonsäure" $C_{10}H_{22}O_{10}S_3 = (CH_3)_2C_7H_{11}(SO_3H)_2 \cdot CH(OH) \cdot O \cdot SO_2H$ [1]). *B.* Das Trinatriumsalz entsteht in geringer Menge neben dem Salz der labilen Form (s. o.) (ROMEO, *G.* **48** I, 51). — Die Lösung des Trinatriumsalzes scheidet auf Zusatz von Kalilauge kein Citral ab. — $Na_3C_{10}H_{19}O_{10}S_3$. Leichtes Pulver. Zerfließt erst beim längeren Aufbewahren an der Luft. Sehr leicht löslich in Wasser.

F. Sulfonsäuren der Carbonsäuren.

1. Sulfonsäuren der Monocarbonsäuren.

Sulfonsäuren der Monocarbonsäuren $C_nH_{2n}O_2$.

1. Methan-carbonsäure-sulfonsäure, Sulfoessigsäure $C_2H_4O_5S = HO_3S \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ *(S. 21)*. Bei der elektrolytischen Oxydation der freien Säure entstehen CO_2 und H_2SO_4 (FICHTER, *Z. El. Ch.* **20**, 471); bei Anwendung von sulfoessigsauren Salzen entstehen außerdem noch in geringer Menge CO, SO_2, Äthylen, sowie beim Kochen der angesäuerten Lösung Formaldehyd, Methandisulfonsäure und Äthylendisulfonsäure (F., LICHTENHAHN, *B.* **48**, 1950; F.).

Chlorsulfoessigsäure $C_2H_3O_5ClS = HO_2C \cdot CHCl \cdot SO_3H$ s. S. 208.

2. Sulfonsäuren der Äthancarbonsäure $C_3H_6O_2 = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$.

Äthan-carbonsäure-(1)-sulfonsäure-(1), α-Sulfo-propionsäure $C_3H_6O_5S = HO_3S \cdot CH(CH_3) \cdot CO_2H$.

[1]) Zur Konstitution vgl. S. 311.

a) Inaktive Form, dl-α-Sulfo-propionsäure *(S. 22)*. Sehr hygroskopische Krystalle mit 1 H_2O. F: 100,5° (FRANCHIMONT, BACKER, *Akad. Amsterdam Versl.* **23** I, 648; *C.* **1914** II, 1391). — Wird durch Strychnin in die optisch-aktiven Komponenten gespalten.

b) Rechtsdrehende Form, d-α-Sulfo-propionsäure. *B.* Das saure Strychninsalz entsteht beim Einengen der wäßr. Lösung der dl-α-Sulfo-propionsäure mit der äquimolekularen Menge Strychnin; das Salz der d-Säure scheidet sich zuerst aus (FRANCHIMONT, BACKER, *Akad. Amsterdam Versl.* **23** I, 648; *C.* **1914** II, 1391). — Sehr hygroskopische Krystalle mit 1 H_2O. F: ca. 80—81°. $[\alpha]_D^{20}$: +32° (in Wasser; c = 1,8). Die freie Säure wird in wäßr. Lösung bei 100° nicht racemisiert; Lösungen der Salze erleiden bei 150—180° Racemisation. — Saures Kaliumsalz. $[\alpha]_D^{20}$: +23,8° (in Wasser; c = 0,5). — Saures Bariumsalz. $[\alpha]_D^{20}$: +18,0° (in Wasser; c = 0,8). — Neutrales Bariumsalz. $[\alpha]_D^{20}$: —4,96° (in Wasser; c = 1,8). — Saures Strychninsalz $C_{21}H_{22}O_2N_2 + C_3H_6O_5S + H_2O$. Zersetzt sich bei ca. 250°. $[\alpha]_D^{20}$: —14,6° (in Wasser; c = 2).

c) Linksdrehende Form, l-α-Sulfo-propionsäure. *B.* s. bei der rechtsdrehenden Form (FRANCHIMONT, BACKER, *Akad. Amsterdam Versl.* **23** I, 650; *C.* **1914** II, 1391). — Nicht in festem Zustand isoliert. $[\alpha]_D^{20}$: —29,8° (in Wasser; c = 2,4). — Neutrales Ammoniumsalz. $[\alpha]_D^{20}$: +7,9° (in Wasser; c = 3). — Saures Strychninsalz. $[\alpha]_D^{20}$: —27,7° (in Wasser; c = 1).

Äthan-carbonsäure-(1)-sulfonsäure-(2), β-Sulfo-propionsäure $C_3H_6O_5S = HO_3S\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO_2H$ *(S. 22)*. Bei der Elektrolyse der sulfopropionsauren Salze an einer Platinanode entstehen Äthylen, CO_2 und H_2SO_4, SO_2, CO, Formaldehyd (beim Kochen der angesäuerten Lösung) und Essigsäure (FICHTER, LICHTENHAHN, *B.* **48**, 1960).

3. Sulfonsäure der Propan-carbonsäure-(2) $C_4H_8O_2 = (CH_3)_2CH\cdot CO_2H$.

Diamid der Propan-carbonsäure-(2)-sulfonsäure-(2), α-Sulfo-isobuttersäure-diamid $C_4H_{10}O_3N_2S = H_2N\cdot OC\cdot C(CH_3)_2\cdot SO_2\cdot NH_2$. *B.* Man sättigt eine Lösung von Isobuttersäuremethylester-α-sulfochlorid in Methanol unter Kühlung mit NH_3 (MOLL VAN CHARANTE, *R.* **32**, 91). — Krystalle (aus Wasser). Zersetzt sich bei ca. 340°. Löslich in 202 Tln. Wasser von 17° und in 25 Tln. Wasser von 100°; unlöslich in anderen Lösungsmitteln.

4. Sulfonsäure der Butan-carbonsäure-(1) $C_5H_{10}O_2 = CH_3\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO_2H$.

Butan-carbonsäure-(1)-disulfonsäure-(2.4), β.δ-Disulfo-n-valeriansäure $C_5H_{10}O_8S_2 = HO_3S\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH(SO_3H)\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Ein Gemisch aus äquimolekularen Mengen des neutralen und einfachsauren Kaliumsalzes entsteht beim Kochen des Dikaliumsalzes der β-sulfo-propionaldehydschwefligen Säure (S. 312) mit Malonsäure oder saurem Kaliummalonat in Wasser und Erhitzen des Reaktionsproduktes auf 150° (NOTTBOHM, *A.* **412**, 67). — Wurde nicht rein erhalten. Brauner sehr hygroskopischer Sirup. Unlöslich in absol. Alkohol. — Gibt bei der Kalischmelze β-Vinyl-acrylsäure. — $K_2C_5H_8O_8S_2 + K_3C_5H_7O_8S_2$. Krystallinisches Pulver. Wenig hygroskopisch.

Verbindung $C_5H_7O_4SCl = ClO_2S\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH:CH\cdot CO_2H(?)$. *B.* Aus dem Kaliumsalz der β.δ-Disulfo-n-valeriansäure und Phosphorpentachlorid beim Erhitzen (NOTTBOHM, *A.* **412**, 70). — Blättchen (aus Benzol). F: 135—137°. Unlöslich in kaltem Wasser, löslich in Sodalösung. Neutralisiert 3 Äquivalente Alkali unter Bildung von Alkalichlorid.

5. Sulfonsäure der Pentan-carbonsäure-(1) $C_6H_{12}O_2 = CH_3\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO_2H$.

Pentan-carbonsäure-(1)-disulfonsäure-(2.4), β.δ-Disulfo-n-capronsäure $C_6H_{12}O_8S_2 = CH_3\cdot CH(SO_3H)\cdot CH_2\cdot CH(SO_3H)\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Aus dem Dikaliumsalz der β-sulfo-butyraldehydschwefligen Säure (S. 312) und Malonsäure oder saurem Kaliummalonat in siedendem Wasser durch nachfolgendes Erhitzen des Reaktionsproduktes auf 150° (NOTTBOHM, *A.* **412**, 75). — Brauner Sirup. — Liefert bei der Kalischmelze Sorbinsäure. Gibt ein krystallisiertes Anilinsalz des Anilids (Syst. No. 1660).

6. Sulfonsäure der Heptan-carbonsäure-(1) $C_8H_{16}O_2 = CH_3\cdot [CH_2]_6\cdot CO_2H$.

Heptan-carbonsäure-(1)-disulfonsäure-(1.2), α.β-Disulfo-n-caprylsäure $C_8H_{16}O_8S_2 = CH_3\cdot [CH_2]_4\cdot CH(SO_3H)\cdot CH(SO_3H)\cdot CO_2H(?)$. *B.* Aus dem Dinatriumsalz des Methylesters

und kalter 0,5 n-Natronlauge (LASAUSSE, *C. r.* **156**, 148; *Bl.* [4] **13**, 902). Aus dem Dinatriumsalz des Methylesters und konz. Salzsäure im Rohr bei 120° (L.). — $Na_2C_8H_{14}O_8S_2 + 3H_2O$. Nadeln (aus 90%igem Alkohol). Das Krystallwasser entweicht bei 220°. — $Na_3C_8H_{13}O_8S_2 + 6H_2O$. Rechteckige Krystalle (aus 80%igem Alkohol). — $Ba_3(C_8H_{13}O_8S_2)_2$.

α.β-Disulfo-n-caprylsäuremethylester $C_9H_{18}O_8S_2 = CH_3\cdot[CH_2]_4\cdot CH(SO_3H)\cdot CH(SO_3H)\cdot CO_2\cdot CH_3$(?). *B.* Das Dinatriumsalz entsteht aus n-Amyl-propiolsäuremethylester und wäßr. $NaHSO_3$-Lösung (D: 1,36) bei 30-stdg. Kochen (LASAUSSE, *C. r.* **156**, 148; *Bl.* [4] **13**, 901). — $Na_2C_9H_{16}O_8S_2 + 2H_2O$. Stäbchen (aus 85%igem Alkohol). Leicht löslich in Wasser. Das Krystallwasser entweicht bei ca. 100°. — $BaC_9H_{16}O_8S_2 + 4H_2O$. Das Krystallwasser entweicht bei 130° (L.).

7. Sulfonsäure der Octan-carbonsäure-(1) $C_9H_{18}O_2 = CH_3\cdot[CH_2]_7\cdot CO_2H$.

Octan-carbonsäure-(1)-disulfonsäure-(1.2), α.β-Disulfo-pelargonsäure $C_9H_{18}O_8S_2 = CH_3\cdot[CH_2]_5\cdot CH(SO_3H)\cdot CH(SO_3H)\cdot CO_2H$(?). *B.* Beim Verseifen des Dinatriumsalzes des Methylesters mit kalter wäßr. Natronlauge (LASAUSSE, *C. r.* **156**, 149). Aus dem Dinatriumsalz des Methylesters beim Erhitzen mit konz. Salzsäure im Rohr (L.). — $Na_2C_9H_{16}O_8S_2 + 3H_2O$. — $Na_3C_9H_{15}O_8S_2 + 6H_2O$.

α.β-Disulfo-pelargonsäuremethylester $C_{10}H_{20}O_8S_2 = CH_3\cdot[CH_2]_5\cdot CH(SO_3H)\cdot CH(SO_3H)\cdot CO_2\cdot CH_3$(?). *B.* Das Dinatriumsalz entsteht aus n-Hexyl-propiolsäuremethylester und $NaHSO_3$ in Wasser bei längerem Kochen (LASAUSSE, *C. r.* **156**, 149; *Bl.* [4] **13**, 903). — $Na_2C_{10}H_{18}O_8S_2 + 2H_2O$.

2. Sulfonsäure einer Oxy-carbonsäure $C_nH_{2n-2}O_5$.

Sulfonsäure der 1-Oxy-äthan-dicarbonsäure-(1.2) $C_4H_6O_5 = HO_2C\cdot CH(OH)\cdot CH_2\cdot CO_2H$.

2-Oxy-äthan-dicarbonsäure-(1.2)-sulfonsäure-(1), β-Sulfo-äpfelsäure $C_4H_6O_8S = HO_2C\cdot CH(OH)\cdot CH(SO_3H)\cdot CO_2H$. *B.* Aus dem Diäthylester der 2-Mercapto-äthan-dicarbonsäure-(1.2)-sulfonsäure-(1) (s. u.) beim Verseifen mit Salzsäure auf dem Wasserbad (TANATAR, WOLJANSKI, Ж. **44**, 1321; *C.* **1913** I, 17). — Hellgelbe, amorphe, hygroskopische Masse. Zersetzt sich bei 105°. — $Ag_3C_4H_3O_8S$. Hellgelbes Pulver. Unlöslich in Wasser, Alkohol, Äther und Benzol. Bräunt sich im Licht. — $Ca_3(C_4H_3O_8S)_2$. Leicht löslich in Wasser. — $Ba_3(C_4H_3O_8S)_2$. Sehr wenig löslich in kaltem Wasser.

Diäthylester der 2-Mercapto-äthan-dicarbonsäure-(1.2)-sulfonsäure-(1) $C_8H_{14}O_7S_2 = C_2H_5\cdot O_2C\cdot CH(SH)\cdot CH(SO_3H)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus je 1 Mol Maleinsäure, Natriumthiosulfat und H_2SO_4 in der Kälte bei nachfolgender Behandlung mit Alkohol (TANATAR, WOLJANSKI, Ж. **44**, 1320; *C.* **1913** I, 17). — Gelbliche birnenähnlich riechende Flüssigkeit. Löslich in Alkohol, Äther, Aceton, unlöslich in Benzol, Chloroform, Wasser. — Liefert beim Erwärmen mit Salzsäure 2-Oxy-äthan-dicarbonsäure-(1.2)-sulfonsäure-(1).

VI. Amine.

A. Monoamine.

(Einwertige Amine.)

1. Monoamine $C_nH_{2n+3}N$.

Bildung. Primäre Amine entstehen aus aliphatischen Nitroverbindungen durch Reduktion mit Eisen und Salzsäure (KRAUSE, *Ch. Z.* **40**, 810), mit NaH_2PO_2 in Gegenwart von fein verteiltem Kupfer in alkoh. Lösung (MAILHE, MURAT, *Bl.* [4] **7**, 953) oder durch Einw. von gärender Hefe (NEUBERG, WELDE, *Bio. Z.* **62**, 470). Alkylnitrite liefern bei der Einw. von Wasserstoff bei 125—130° in Gegenwart von Nickel hauptsächlich primäre Amine (NEOGI, CHOWDHURI, *Soc.* **111**, 899), bei 220—230° in Gegenwart von Nickel oder bei ca. 350° in Gegenwart von Kupfer primäre und sekundäre und geringe Mengen tertiärer Amine (GAUDION, *A. ch.* [8] **25**, 125). Amine $R\cdot CH_2\cdot NH_2$ entstehen aus Nitrilen $R\cdot CN$ durch Reduktion mit Zink und Säuren (MENDIUS, *A.* **121**, 142; LINNEMANN, SIERSCH, *A.* **144**, 139), mit Natrium in Alkohol (LADENBURG, *B.* **19**, 780; KRAFFT, MOYE, *B.* **22**, 811; RAKSHIT, *Am. Soc.* **35**, 444). Durch Einw. von Natrium auf Lösungen von Ketonen in alkoh. Ammoniak entstehen primäre und sekundäre Amine (LÖFFLER, *B.* **43**, 2031).

Eigenschaften. Über das Gleichgewicht $NX_3 + H_2O \rightleftharpoons NX_3H\cdot OH \rightleftharpoons NX_3H^{\cdot} + OH'$ ($X = H$ oder Alkyl) in wäßr. Lösung vgl. MOORE, WINMILL, *Soc.* **101**, 1635. Verteilung von Aminen zwischen Wasser und Chloroform bei 18°, 25° und 32°: M., W., *Soc.* **101**, 1662. Elektrische Leitfähigkeit von Hydrochloriden einiger Amine in Wasser bei verschiedenen Temperaturen: M., W., *Soc.* **101**, 1645; vgl. indessen MEISENHEIMER, *B.* **46**, 1154 Anm. Untersuchung des Gleichgewichts $R\cdot NH_3\cdot Cl + NH_3 \rightleftharpoons NH_4Cl + R\cdot NH_2$: BIDET, *C. r.* **133**, 238; **141**, 264; **155**, 279; **156**, 315, 1613; *A. ch.* [9] **2**, 132. Über katalytische, zur Bildung von Nitrilen führende Zersetzungen von Aminen bei höheren Temperaturen vgl. SABATIER, GAUDION, *C. r.* **165**, 224; MAILHE, DE GODON, *C. r.* **165**, 557; *Bl.* [4] **21**, 288; *C.* **1918** I, 819; M., *C. r.* **166**, 996; *A. ch.* [9] **13**, 185. Amine $R\cdot CH_2\cdot NH_2$ werden durch Wasserstoffperoxyd in Gegenwart von $FeSO_4$ zu Aldehyden $R\cdot CHO$ oxydiert (SUTO, *Bio. Z.* **71**, 171). Verhalten von Aminen gegen einige Halogenkohlenwasserstoffe: DEHN, *Am. Soc.* **33**, 1588, 1598; **34**, 286, 290; D., CONNER, *Am. Soc.* **34**, 1409. Zur Umsetzung von Aminen mit o-Xylylenbromid (SCHOLTZ, *B.* **31**, 1707) vgl. SCHOLTZ, WOLFRUM, *B.* **43**, 2304; v. BRAUN, KÖHLER, *B.* **51**, 103. Untersuchungen über den Zerfall quaternärer Ammoniumhydroxyde bei höherer Temperatur: v. BRAUN, *A.* **382**, 1.

Physiologische Wirksamkeit aliphatischer Amine: BARGER, DALE, *C.* **1911** I, 28; TRENDELENBURG in A. HEFFTER, Handbuch der experimentellen Pharmakologie Bd. I [Berlin 1923], S. 517.

Analytisches. Farbreaktionen von Aminen mit Ninhydrin: NEUBERG, *Bio. Z.* **56**, 502. Zur Bestimmung des an Stickstoff gebundenen Wasserstoffs in primären und sekundären Aminen durch Messung des bei der Einw. auf $CH_3\cdot MgI$ bezw. $C_2H_5\cdot MgBr$ entwickelten Methans bezw. Äthans (SUDBOROUGH, HIBBERT, *Soc.* **95**, 477) vgl. HIBBERT, *Soc.* **101**, 337; MOUREU, MIGNONAC, *C. r.* **158**, 1624. — Durch Einw. von $CH_3\cdot MgI$ bezw. $C_2H_5\cdot MgBr$ entstehen aus primären und sekundären Aminen neben Methan bezw. Äthan bei 200—280° beständige Magnesiumderivate vom Typus $R\cdot NH\cdot MgHlg$ bezw. $R_2N\cdot MgHlg$, aus tertiären Aminen Additionsprodukte, die bei 200—280° in ihre Komponenten zerfallen (HIBBERT, WISE, *Soc.* **101**, 344); zur Trennung tertiärer Amine von primären und sekundären versetzt man das Amingemisch mit überschüssiger äther. Äthylmagnesiumbromid- bezw. Methylmagnesiumjodid-Lösung, destilliert den Äther ab und erhitzt den Rückstand auf 200—280°, wobei das tertiäre Amin übergeht; die primären und sekundären Amine lassen sich aus dem Destillationsrückstand durch Zusatz von Natronlauge und Wasserdampfdestillation gewinnen

(H., W.). Quantitative Bestimmung der NH_2-Gruppen durch Messung des mit HNO_2 entwickelten Stickstoffs: VAN SLYKE, B. 43, 3170; J. biol. Chem. 9, 185; 12, 275; 23, 407; KLEIN, J. biol. Chem. 10, 287; ABDERHALDEN, VAN SLYKE, H. 74, 505. Bestimmung von Aminen neben Ammoniak durch Titration des Gesamtstickstoffs, Fällung des Ammoniaks mit gelbem HgO in alkal. Lösung und Titration des Aminstickstoffs: ERDMANN, J. biol. Chem. 8, 41. Bestimmung von primären, sekundären und tertiären Aminen nebeneinander und neben Ammoniak s. a. S. 323 bei Trimethylamin.

1. Aminomethan, Methylamin $CH_5N = CH_3 \cdot NH_2$ (S. 32).

Vorkommen, Bildung, Darstellung.

V. Im Fleisch des Wasserhuhns (Fulica atra) (BLAHA, H. 89, 464). In Garnelenkonserven (BIGELOW, BACON, C. 1912 I, 1137). — *B.* Durch Einw. von Methylchlorid oder Methyljodid auf Natriumammonium oder Natriumamid in flüssigem Ammoniak (CHABLAY, C. r. 156, 328; A. ch. [9] 1, 469, 476). Über Bildung aus Tetrajodmethan und Natriumammonium in flüssigem Ammoniak vgl. LANTENOIS, C. r. 156, 1630; C. 1915 I, 652. Aus Methanol und NH_3 beim Überleiten über ThO_2 bei 400—420° (MAILHE, DE GODON, Bl. [4] 21, 280; J. Pharm. Chim. [7] 16 [1917], 228; M., A. ch. [9] 13, 188). In geringen Mengen beim Überleiten von Methylnitrit und Wasserstoff über Nickelasbest bei 125—130° (NEOGI, CHOWDHURI, Soc. 111, 902; vgl. a. GAUDION, A. ch. [8] 25, 136). Neben anderen Produkten bei der Einw. von KNO_2 auf Methanol in wäßr. Lösung im Licht (BAUDISCH, MAYER, B. 46, 123; H. 89, 221). Aus Nitromethan durch Einw. von Wasserstoff in Gegenwart von Nickel bei 320—340° (MAILHE, BELLEGARDE, Bl. [4] 25, 592) oder in Gegenwart von Palladiumschwarz (SAIZEW, J. pr. [2] 6, 134), durch Einw. von Eisen und Salzsäure bei 50—60° (KRAUSE, Ch. Z. 40, 810), durch Einw. von NaH_2PO_2 in Gegenwart von fein verteiltem Kupfer in Alkohol (MAILHE, MURAT, Bl. [4] 7, 954) oder durch Einw. von gärender Hefe (NEUBERG, WELDE, Bio. Z. 62, 474). Bei der Reduktion von Tetranitromethan mit Aluminiumamalgam in feuchtem Äther (BERGER, C. r. 151, 815; Bl. [4] 9, 30). Aus Blausäure oder Ferrocyanwasserstoffsäure und Wasserstoff in Gegenwart von kolloidalem Palladium in Wasser (J. D. RIEDEL, D. R. P. 264528; C. 1913 II, 1349; Frdl. 11, 110; vgl. a. SIEVERTS, PETERS, Ph. Ch. 91, 226). Aus Blausäure und Wasserstoff in Gegenwart von platiniertem Platin in Wasser (DENHAM, Ph. Ch. 72, 674). Beim Überleiten von Cyanwasserstoff und Wasserstoff über Platinasbest zwischen 120° und 220° entsteht um so mehr Methylamin, je wasserstoffreicher das Gemisch ist (BARRATT, TITLEY, Soc. 115, 902). Durch Erhitzen von Harnstoff mit Dimethylsulfat auf 112° und Destillation des Reaktionsproduktes mit Kalilauge (WERNER, Soc. 105, 925, 927). Bei der Zersetzung von Betain durch KOH bei 500—540° (ALBERS, Ch. Z. 37, 1546). Aus Methylanilin bei Einw. von Sonnenlicht (GIBBS, C. 1911 II, 605; Am. Soc. 34, 1207). Aus Pyridinjodmethylat beim Kochen mit 10%iger Natronlauge (DECKER, KAUFMANN, J. pr. [2] 84, 229). Bei der Einw. von Sauerstoff auf Nikotin im Sonnenlicht in Gegenwart von Wasser (CIAMICIAN, SILBER, B. 48, 181; R. A. L. [5] 24 I, 91). Bei der Kalischmelze von Dioscorin (Syst. No. 4780) (GORTER, C. 1910 II, 1229; R. 30, 165). Bei der Einw. von Alkalien auf Eserin und Geneserin (Syst. No. 4788) (POLONOVSKI, Bl. [4] 17, 237, 247). Bei der Zersetzung von Gelatine durch Proteus vulgaris (SSADIKOW, Bio. Z. 41, 290).

Darst. Man erhitzt NH_4Cl mit der doppelten Gewichtsmenge käuflicher Formaldehydlösung bis 104° (WERNER, Soc. 111, 848; JONES, WHEATLEY, Am. Soc. 40, 1411; Organic Syntheses 3 [New York 1923], S. 67). 500 g feine Eisenfeilspäne werden in ein Gemisch von $2^1/_2$ l Wasser und 60 cm^3 konz. Salzsäure eingetragen und unter gutem Rühren langsam mit 250 g Trichlornitromethan versetzt; man hält 3 Stdn. bei 50°, trägt das Reaktionsgemisch in siedende Natronlauge ein und destilliert das Methylamin mit Wasserdampf ab (FRANKLAND, CHALLENGER, NICHOLLS, Soc. 115, 160). Darstellung von salmiakfreiem Methylaminhydrochlorid durch Behandlung des rohen Salzes mit flüssigem Methylamin: JARRY, C. r. 124, 964; vgl. BERTHEAUME, C. r. 151, 147.

Physikalische Eigenschaften.

Kp_{719}: —7,55°; Kp_{4500}: 41,0°; kritische Temp.: 156,9°; kritischer Druck: 73,6 Atm. (BERTHOUD, J. Chim. phys. 15, 11). D_4^{-70}: 0,7691 (JAEGER, Z. anorg. Ch. 101, 86); Litergewicht bei 15° und 760 mm: 1,3425 g (MÜLLER, A. ch. [8] 20, 122). Kompressibilität von Methylamin-Gas bei 0° und 100°: LEDUC, A. ch. [8] 19, 451. Oberflächenspannung zwischen —70° (29,2 dyn/cm) und —12° (21,7 dyn/cm): J. Verbrennungswärme von gasförmigem Methylamin bei konstantem Volumen: 260,4 kcal/Mol (M.). Ultraviolettes Absorptionsspektrum der alkoh. Lösung: BIELECKI, HENRI, C. r. 156, 1861. Dielektr.-Konst. von Methylamin-Gas bei 99,8° und 1 Atm.: 1,00377 (POHRT, Ann. Phys. [4] 42, 581). Magnetische Susceptibilität: PASCAL, Bl. [4] 5, 1066; A. ch. [8] 19, 20. — 100 cm^3 der bei Zimmertemperatur gesättigten

Lösung in Benzol enthalten 10,5 g Methylamin (EMDE, RUNNE, *Ar.* **249**, 368 Anm. 2). Verteilung von Methylamin zwischen Wasser und Chloroform bei verschiedenen Temperaturen: MOORE, WINMILL, *Soc.* **101**, 1662. Zustandsdiagramm des Systems von Methylamin mit Chlorwasserstoff bei verschiedenen Temperaturen: SCHEFFER, *Ph. Ch.* **71**, 231. Dichte und Fluidität von Lösungen verschiedener Stoffe in Methylamin: FITZGERALD, *J. phys. Chem.* **16**, 649; vgl. a. KRAUS, BRAY, *Am. Soc.* **36**, 59. Absorptionsspektra von Lösungen von Lithium, Natrium, Kalium, Cäsium und Calcium in Methylamin: GIBSON, ARGO, *Am. Soc.* **40**, 1345. Einfluß von Methylamin auf das optische Drehungsvermögen des Cinchonidinnitrats in Alkohol: RIMBACH, VOLK, *Ph. Ch.* **77**, 400. Zerstäubungselektrizität von Gemischen von Methylamin mit Wasser und wäßr. KCl-Lösung: CHRISTIANSEN, *Ann. Phys.* [4] **40**, 236. Elektrische Leitfähigkeit von Methylamin in Wasser bei 25°: BRUNI, SANDONNINI, *Z. El. Ch.* **16**, 224; von Methylaminhydrochlorid in Wasser bei 25°: BRU., SA.; bei 18°, 25° und 32°: MOORE, WINMILL, *Soc.* **101**, 1645; von Lösungen verschiedener Stoffe in Methylamin: F., *J. phys. Chem.* **16**, 629; KRAUS, BRAY, *Am. Soc.* **35**, 1419. Konduktometrische Titration mit Salzsäure: BRU., SA. Elektrolytische Dissoziationskonstante bei 25°: $4,1 \times 10^{-4}$ (BRU., SA., *Z. El. Ch.* **16**, 226), $4,74 \times 10^{-4}$ (M., W., *Soc.* **101**, 1651). Zur Dissoziation vgl. a. TINKLER, *Soc.* **105**, 999; RIMBACH, VOLK. Komplexbildung von Methylamin mit Schwermetallsalzen: EPHRAIM, LINN, *B.* **46**, 3742; PETERS, *Z. anorg. Ch.* **89**, 191; vgl. a. HERZ, *Z. anorg. Ch.* **67**, 248. Einfluß von Methylamin auf das Gleichgewicht zwischen Ammonium- und Pseudoform des Kotarnins: TINKLER, *Soc.* **105**, 997.

Chemisches und physiologisches Verhalten.

Beim Überleiten von Methylamin über Platinasbest bei 300° entstehen Ammoniak, Methan, Dimethylamin und HCN (BARRATT, TITLEY, *Soc.* **115**, 906). Zur Bildung von HCN durch Überleiten von Methylamin über Nickel bei 380° vgl. MAILHE, DE GODON, *J. Pharm. Chim.* [7] **16** [1917], 228; M., *A. ch.* [9] **13**, 188; SABATIER, GAUDION, *C. r.* **165**, 227. Untersuchungen über das bei der Elektrolyse von Methylaminsalzen an Quecksilberkathoden auftretende Methylammoniumamalgam (CROTOGINO, *Z. El. Ch.* **7**, 648) und seine Zersetzung in Quecksilber und Methylamin: MC COY, MOORE, *Am. Soc.* **33**, 289; MC C., WEST, *J. phys. Chem.* **16**, 284. {Beim Schütteln einer wäßr. Methylaminsalzlösung mit Sauerstoff ... (W. TRAUBE, SCHÖNEWALD, *B.* **39**, 183}; T., *B.* **43**, 767). Verhalten gegen H_2SO_4 (bei der Stickstoffbestimmung nach KJELDAHL): ERDMANN, *J. biol. Chem.* **8**, 43. Methylamin gibt mit fluorsulfonsaurem Kalium in Wasser Methylamin-N-sulfonsäure (TRAUBE, BREHMER, *B.* **52**, 1288). Methylamingas liefert mit CO_2 unter Kühlung methylcarbamidsaures Methylamin (S. 330) (FICHTER, BECKER, *B.* **44**, 3481). Umsetzung von Methylamin mit $HgCl_2$ in Wasser: STRÖMHOLM, *Z. anorg. Ch.* **57**, 97; RÂY, DHAR, *Soc.* **103**, 5; RAFFO, SCARELLA, *G.* **45** I, 127; mit $Hg(NO_3)_2$ in Wasser: RA., SC., *G.* **45** I, 124. Einw. von Methylamin auf BBr_3 in Tetrachlorkohlenstoff: JOHNSON, *J. phys. Chem.* **16**, 11. Methylamin gibt mit 1.6-Dijod-hexan neben anderen Produkten 1.6-Bis-[methylamino]-hexan und 1.2-Dimethyl-piperidin (v. BRAUN, *B.* **43**, 2857). Gibt in Alkohol mit 1.2.4-Trinitro-benzol N-Methyl-2.4-dinitroanilin (FRANKLAND, CHALLENGER, NICHOLLS, *Soc.* **115**, 162). Methylamin liefert mit β-Naphthol in Wasser bei 200—220° Methyl-β-naphthyl-amin (MORGAN, EVENS, *Soc.* **115**, 1141). Gibt mit Hydrochinon in wäßriger oder alkoholischer Lösung bei ca. 200° 4-Methylamino-phenol (MERCK, D.R.P. 260234; *C.* **1913** II, 105; *Frdl.* **11**, 186; HARGER, *Am. Soc.* **41**, 272). Umsetzung mit Brommethyl-[3.4-dioxy-phenyl]-carbinol und ähnlichen Verbindungen: MANNICH, *Ar.* **248**, 143. Methylaminhydrochlorid liefert beim Kochen mit 35%iger Formaldehyd-Lösung und Aceton Methyl-bis-[γ-oxo-butyl]-amin, mit 35%iger Formaldehydlösung und Diäthylketon 2-Methyl-penten-(1)-on-(3), 1-Methylamino-2-methyl-pentanon-(3), 1.3.5-Trimethyl-piperidon-(4), eine Verbindung, die als 1.5-Bis-methylamino-2.4-dimethyl-pentanon-(3) oder N.N'-Dimethyl-β-methyl-β-propionyl-trimethylendiamin aufgefaßt wird, und Methyl-bis-[γ-oxo-β-methyl-n-amyl]-amin (M., *Ar.* **255**, 267, 269). Durch Erwärmen von salzsaurem Methylamin mit Hexamethylentetramin und konz. Salzsäure auf dem Wasserbad entsteht salzsaures Dimethylpentamethylentetramin (Ergw. Bd. I, S. 317) (KNUDSEN, *B.* **47**, 2697). Bei Einw. von Natrium auf eine absolut-alkoholische Lösung von Methylamin und Dipropylketon entsteht 4-Methylamino-heptan; analog reagieren Methyläthylketon, Methylpropylketon, Äthylpropylketon und Isovaleraldehyd (LÖFFLER, *B.* **43**, 2038). Methylamin liefert mit Dibenzalaceton in Alkohol N-Methyl-α.α'-diphenyl-γ-piperidon (J. D. RIEDEL, D. R. P. 269429; *C.* **1914** I, 507; *Frdl.* **11**, 1025). Methylamin gibt mit Aceton und Succindialdehyd in Wasser Tropinon, s. nebenstehende Formel (ROBINSON, *Soc.* **111**, 766). Konzentrierte wäßrige Methylaminlösung gibt mit Essigsäureäthylester bei 150° Essigsäuremethylamid (HOFMANN, *B.* **14**, 2730).

```
H₂C—CH——CH₂
 |   N·CH₃ CO
H₂C—CH——CH₂
```

Methylamin liefert mit Crotonsäure in Wasser bei 140° β-Methylamino-buttersäure (SCHEIBLER, MAGASANIK, *B.* **48**, 1812). Geschwindigkeit der Reaktion mit chloressigsaurem Kalium in Wasser bei 25°: MOORE, SOMERVELL, DERRY, *Soc.* **101**, 2465. Methylaminhydrochlorid liefert mit Oxalyl-

chlorid in Benzol 2.3.5.6-Tetraoxo-1.4-dimethyl-piperazin $CH_3\cdot N<\begin{smallmatrix}CO\cdot CO\\CO\cdot CO\end{smallmatrix}>N\cdot CH_3$ und Dimethyloxamid (BORNWATER, *R.* **31**, 131). Durch Einw. von Methylamin auf α.α'-Dibrom-pimelinsäurediäthylester in kalter wäßrig-alkoholischer Lösung und Kochen des Reaktionsproduktes mit Barytwasser entsteht die Verbindung $C_9H_{16}O_3N_2$ („Verbindung A", S. 320); führt man die Umsetzung in absolut-alkoholischer Lösung bei 130° aus, so erhält man außerdem eine isomere Verbindung $C_9H_{16}O_3N_2$ („Verbindung C", S. 320) und 1-Methyl-piperidin-dicarbonsäure-(2.6) (SCHMIDT, *Ar.* **253**, 606, 619). Methylaminhydrochlorid liefert durch Einw. von KCN und Formaldehyd und Verseifung des entstandenen Nitrils Sarkosin (HEIMROD, *B.* **47**, 347), durch Einw. von KCN und Acetaldehyd und Verseifung des entstandenen Nitrils α-Methylamino-propionsäure (isoliert in Form des Äthylesters) (ZELINSKY, ANNENKOW, KULIKOW, *H.* **73**, 468); analog entstehen α-Methylamino-carbonsäuren bezw. deren Nitrile aus Aceton (GABRIEL, *B.* **46**, 1355; **47**, 2923), Methyläthylketon und Diäthylketon (IMMENDÖRFER, *B.* **48**, 606, 608). Durch Einw. von Methylamin auf Thioharnstoff und HgO in Alkohol (SCHENCK, *Ar.* **249**, 465), auf S-Äthyl-isothioharnstoff-hydrobromid (WHEELER, JAMIESON, *J. biol. Chem.* **4**, 111) oder auf S-Methyl-isothio-harnstoff-hydrojodid (SCH., *H.* **77**, 334) entsteht Methylguanidin. Durch Einw. auf Kohlensäure-diäthylester-imid entsteht N.N'-Dimethyl-guanidin, durch Einw. auf Dithiokohlensäure-dimethylester-methylimid N.N'.N''-Trimethyl-guanidin (SCH., *Ar.* **249**, 466, 471; *H.* **77**, 348, 364). Aus Methylamin, Benzaldehyd und Acetylbrenztraubensäureäthylester in absol. Alkohol entsteht 4.5-Dioxo-1-methyl-2-phenyl-3-acetyl-pyrrolidin (Chem. Fabr. SCHERING, D.R.P. 290531; *C.* **1916** I, 535; *Frdl.* **12**, 796). Liefert mit Diazoacetessigsäureäthylester in Eisessig 1.5-Dimethyl-1.2.3-triazol-carbonsäure-(4)-äthylester (WOLFF, *A.* **394**, 52). Methylamin gibt mit Äthylenoxyd β-Methylamino-äthylalkohol und Methyl-bis-[β-oxy-äthyl]-amin (KNORR, MATTHES, *B.* **31**, 1069). Reaktion mit α-Methyl-α'-phenyl-äthylenoxyd: RABE, *B.* **44**, 827.

Über physiologische Wirkung des Methylamins vgl. P. TRENDELENBURG in A. HEFFTER, Handbuch der experimentellen Pharmakologie, Bd. I [Berlin 1923], S. 519; ferner DESGREZ, DORLÉANS, *C. r.* **156**, 823; BARGER, DALE, *C.* **1911** I, 28.

Nachweis und Bestimmung neben Ammoniak, Dimethylamin und Trimethylamin und Trennung von diesen s. S. 323 bei Trimethylamin.

N-Metallderivate des Methylamins s. S. 319.

Salze des Methylamins mit einfachen anorganischen Säuren.

$CH_5N + HCl = CH_3\cdot NH_3Cl$. Unlöslich in reinem, ziemlich leicht löslich in chlorwasserstoffhaltigem Essigester (BILTZ, TOPP, *B.* **44**, 1530). — $CH_5N + HN_3$. *B.* Aus Methylcarbamidsäureazid beim Kochen mit Wasser (OLIVERI-MANDALÀ, CALDERARO, *G.* **43** I, 540). Zerfließliche Krystalle (aus Alkohol + Äther). Hat keinen scharfen Schmelzpunkt. Leicht löslich in Alkohol und Wasser, unlöslich in Äther. — $CH_5N + HClO_4$. 1 kg Wasser löst bei 15° 8,4 Mol (HOFMANN, HÖBOLD, QUOOS, *A.* **386**, 306). Explodiert beim Eintragen in ein auf 338° erhitztes Reagensrohr (DATTA, CHATTERJEE, *Soc.* **115**, 1008). — $2CH_5N + H_2SO_4$. Anwendung als Katalysator bei der Acetylierung von Cellulose: OST, *Z. ang. Ch.* **32**, 70. — $CH_5N + H_2SO_4$. *B.* Aus methylschwefelsaurem Ammonium oberhalb 240° (WERNER, *Soc.* **105**, 2766). — $CH_5N + HNO_2$. Schwach grünlichgelbe, äußerst zerfließliche Krystalle (RÂY, RAKSHIT, *Soc.* **99**, 1018; NEOGI, *Soc.* **105**, 1272). Zersetzlich; gibt beim Erhitzen Methanol und Stickstoff (RÂY, RAK.). — $CH_5N + HNO_3$. F: 70°; $D_4^{100,7}$: 1,2607; Viscosität bei 100°: 0,0424 g/cmsec (WALDEN, *C.* **1914** I, 1800).

Verbindungen von Methylamin (bezw. seinen Salzen) mit weiteren anorganischen Stoffen.

Über Additionsverbindungen von Methylamin mit zahlreichen anorganischen Salzen, deren Zusammensetzung tensimetrisch bestimmt ist, vgl. PETERS, *Z. anorg. Ch.* **89**, 191. — $4CH_5N + CuCl_2$. Dunkelviolett. Dissoziationsdruck zwischen 50,5° (65 mm) und 112,5° (780 mm): EPHRAIM, LINN, *B.* **46**, 3747. — $4CH_5N + CuBr_2$. Dunkelviolett. Dissoziationsdruck zwischen 64,5° (60 mm) und 123° (865 mm): E., L. — $4CH_5N + CuI_2$. *B.* Aus Methylamin, Kupferacetat und KI in möglichst wenig Wasser (E., L.). Dunkelviolette Nadeln. Dissoziationsdruck zwischen 57° (70 mm) und 129,5° (898 mm): E., L. — $2CH_5N + AgClO_4$. Krystalle. Schmilzt beim Erhitzen plötzlich unter schwachem Verpuffen (BRUNI, LEVI, *G.* **46** II, 25). — $CH_5N + HBr + AuBr_3$. Schwarze bis rotviolette rechtwinklige Blättchen (aus Alkohol) (GUTBIER, HUBER, *Z. anorg. Ch.* **85**, 361). — $CH_5N + HI + AuI_3$. Schwarze, glänzende Krystalle. Zersetzt sich bei längerem Aufbewahren und wird dabei gelblichbraun (GUPTA, *Am. Soc.* **36**, 748).

$5CH_5N + ZnCl_2$. F: ca. 85°. Dissoziationsdruck zwischen 37,5° (62 mm) und 75,5° (440 mm): EPHRAIM, LINN, *B.* **46**, 3748. — $5CH_5N + ZnBr_2$. F: ca. 65,5°. Dissoziationsdruck bei 45°, 57° und 65°: E., LI. — $5CH_5N + ZnI_2$. F: ca. 49°. Dissoziationsdruck bei 41°: 196 mm (E., LI.). — $3CH_5N + CdBr_2$. Dissoziationsdruck zwischen 43° (136 mm) und 83°

(975 mm): E., Li., *B.* **46**, 3746. — $3CH_5N + CdI_2$. Dissoziationsdruck zwischen 43,5° (48 mm) und 108,5° (765 mm): E., Li. — $CH_3\cdot NH(HgCl)$. *B.* Man gießt zu einer konz. Methylaminlösung allmählich eine mit HCl schwach angesäuerte $HgCl_2$-Lösung mittlerer Konzentration (RAFFO, SCARELLA, *G.* **45** I, 127). Mikrokrystallines Pulver. Unlöslich in Wasser, Alkohol und Äther. — $CH_3\cdot N(HgCl)_2$. *B.* Man setzt Methylaminlösung unter Rühren zu einer konz. $HgCl_2$-Lösung (RAY, DHAR, *Soc.* **103**, 5). Leitfähigkeit wäßr. Lösungen: R., D. — $CH_5N + HgI_2$. *B.* Beim Erhitzen von 1 Mol $Hg(NH_2)Cl$ und 3 Mol Methyljodid auf dem Wasserbad, neben anderen Produkten (LÖW, HAJNÓCI, *Z. Kr.* **51**, 138). Grünlichgelbe rhombische Tafeln und Prismen (aus Nitrobenzol). Löslich in Alkohol, Nitrobenzol und wäßr. KI-Lösung. — $CH_3\cdot NH(HgNO_3) + H_2O$. *B.* Man versetzt eine konz. Methylaminlösung unter Rühren mit einer $Hg(NO_3)_2$-Lösung (RAFFO, SCARELLA, *G.* **45** I, 124). Mikrokrystallines Pulver. Unlöslich in Wasser, Alkohol, Äther.

Verbindung von Methylamin mit TiO_3 und H_2O_2. $C_2H_{12}O_6N_2Ti + 3H_2O(?)$. *B.* Bei allmählichem Zugeben von Methylaminlösung zu TiO_3 in 30%igem H_2O_2 (KUROWSKI, NISSENMANN, *B.* **44**, 226). Gelbgrün. Leicht löslich in Wasser. Zerfließlich. Zersetzt sich an der Luft unter Abscheidung von Kohle. — $CH_5N + HCl + SnCl_2$. *B.* Aus Methylamin und $SnCl_2$ in verd. Salzsäure (DRUCE, *Chem. N.* **118**, 1). Bei der Reduktion von HCN mit Zinn und verd. Salzsäure (D.). Haarähnliche Krystalle (aus verd. Salzsäure). Schmilzt nicht bis 305°. — $2CH_5N + 2HCl + SnCl_4$. *B.* Aus Methylamin und $SnCl_4$ in verd. Salzsäure (D.). Beim Einleiten von Chlor in eine salzsaure Lösung von $CH_5N + HCl + SnCl_2$ (D.). Bei der Reduktion von HCN mit $SnCl_2$ in verd. Salzsäure (D.). Krystalle (aus verd. Salzsäure). Wird bei 208° dunkel, schmilzt nicht bis 305°. — $2CH_5N + 2HCl + PbCl_4$. Schmutziggelbe Blättchen. Zersetzt sich an der Luft (GUTBIER, WISSMÜLLER, *J. pr.* [2] **90**, 500).

$6CH_5N + VCl_4 + H_2O$ (?). *B.* Durch Einleiten von Methylamingas in eine Lösung von VCl_4 in Gasolin (MERTES, FLECK, *C.* **1916** I, 528). Gelb.

$2CH_5N + 2HBr + SeBr_4$. Dunkelrote hexagonal-rhomboedrische (?) Krystalle (GUTBIER, GRÜNEWALD, *J. pr.* [2] **85**, 327). — $2CH_5N + 2HCl + TeCl_4$. Regulär (GU., FLURY, *J. pr.* [2] **83**, 154). Sehr hygroskopisch; leicht löslich in verd. Salzsäure. — $2CH_5N + 2HBr + TeBr_4$. Dunkelrote reguläre Krystalle (aus verd. Bromwasserstoffsäure) (GU., F., *J. pr.* [2] **83**, 160). — $5CH_5N + CrCl_3 = [Cr(CH_5N)_5Cl]Cl_2$. Zur Konstitution vgl. MANDAL, *B.* **52**, 1492. Löslich in ca. 1 Tl. Wasser, aber nicht zerfließlich. — $[Cr(CH_5N)_5Cl]Br_2$. Violettrote Prismen (aus Wasser). Leicht löslich in Wasser (M.). — $[Cr(CH_5N)_5Cl]I_2$. Krystalle (aus Wasser) (M.). — $[Cr(CH_5N)_5Cl]S_5$. *B.* Aus dem Chlorid und gelbem Schwefelammonium (M.). Gelbes mikrokrystallines Pulver. Leicht löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol. — $[Cr(CH_5N)_5Cl]Cl_2 + 3HgCl_2$. Blaßroter krystallinischer Niederschlag (M.). — $[Cr(CH_5N)_5Cl]Br_2 + HgBr_2$. Rotviolettes krystallinisches Pulver (M.). — $[Cr(CH_5N)_5Cl]I_2 + HgI_2$. Roter krystallinischer Niederschlag. Schwer löslich in Wasser (M.). — $[Cr(CH_5N)_5Cl]Cl_2 + BiCl_3$. Blaßvioletter feinkrystallinischer Niederschlag. Sehr schwer löslich in verd. Salzsäure (M.). Wird durch Wasser unter Abscheidung von BiOCl zersetzt. — $[Cr(CH_5N)_5Cl]Cl_2 + PtCl_4$. Chamoisfarbenes feinkrystallinisches Pulver. Etwas löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol (M.). — $2CH_5N + H_2CrO_4 + 2Hg(CN)_2$. Gelbe Krystalle (STRÖMHOLM, *Z. anorg. Ch.* **90**, 364). — $2CH_5N + H_2Cr_2O_7 + Hg(CN)_2$. Rotbraune Krystalle (ST., *Z. anorg. Ch.* **90**, 367). — $CH_5N + UO_2HPO_4$. Gelbes amorphes Pulver (BARTHE, *C. r.* **152**, 1396). Löslich in verd. Mineralsäuren.

$6CH_5N + MnCl_2$. Dissoziationsdruck zwischen 41,5° (170 mm) und 84,5° (1093 mm): EPHRAIM, LINN, *B.* **46**, 3746. — $6CH_5N + MnBr_2$. Dissoziationsdruck zwischen 67,5° (95 mm) und 122° (995 mm): E., L. — $6CH_5N + MnI_2$. Dissoziationsdruck zwischen 70° (58 mm) und 132° (1050 mm): E., L. — $5CH_5N + FeCl_2$. Dissoziationsdruck zwischen 59° (127 mm) und 105° (992 mm): E., L., *B.* **46**, 3748. — $5CH_5N + FeBr_2$. Dissoziationsdruck zwischen 85° (76 mm) und 136° (998 mm): E., L. — $5CH_5N + FeI_2$. Dissoziationsdruck zwischen 87,5° (75 mm) und 142° (976 mm): E., L. — $CH_5N + 3NaCN + Fe(CN)_2 = Na_3[Fe(CN)_5(CH_5N)]$. *B.* Aus Nitroprussidnatrium, Natriumacetat und Methylamin in wäßrig-methylalkoholischer Lösung (MANCHOT, WORINGER, *B.* **46**, 3516). Gelbe Krystalle. Zersetzt sich beim Aufbewahren. Gibt mit CO das Salz $Na_3[Fe(CN)_5(CO)]$. — $5CH_5N + 6AgCN + 2Fe(CN)_3$. *B.* Eine wäßr. Lösung von $AgNO_3$ wird mit Methylaminlösung versetzt, bis völlige Lösung eingetreten ist, und mit $K_3Fe(CN)_6$-Lösung gefällt (GASTALDI, *G.* **40** II, 480). Hellbraune Flocken. — $4CH_5N + 4HCN + 2Hg(CN)_2 + Fe(CN)_2 + 4H_2O$. Krystallkörner (STRÖMHOLM, *Z. anorg. Ch.* **84**, 214). Wird bei 100° unter beginnender Zersetzung wasserfrei. — $6CH_5N + CoCl_2$. Blaßrosa. Dissoziationsdruck zwischen 60° (150 mm) und 108° (890 mm): E., L., *B.* **46**, 3745. Sintert bei ca. 50° und wird dunkelblau. — $6CH_5N + CoBr_2$. Blaßrosa. Dissoziationsdruck zwischen 74,5° (64 mm) und 137,5° (964 mm): E., L. — $6CH_5N + CoI_2$. Blaßrosa. Dissoziationsdruck zwischen 95° (71 mm) und 163° (893 mm): E., L. — $6CH_5N + NiCl_2$. Hellblau. Dissoziationsdruck zwischen 83,5° (42,5 mm) und 144° (866 mm): E., L. — $6CH_5N + NiBr_2$. Hellblau. Dissoziationsdruck zwischen 110,5° (49 mm) und 180,5° (803 mm): E., L. — $6CH_5N + NiI_2$. Hellblau. Dissoziationsdruck zwischen 143,5° (64 mm) und 212° (1008 mm): E., L.

$2CH_5N+2HCl+RuCl_3$. Rötlichschwarze Krystalle (aus verd. Salzsäure) (GUTBIER, KRAUSS, *J. pr.* [2] **91**, 107). — Über $4CH_5N+4HCl+RuCl_3$ vgl. G., K., ZWICKER, *J. pr.* [2] **91**, 103 Anm. 5. — $2CH_5N+2HCl+RhCl_3$. Rosenrote Prismen (aus Alkohol) (v. FRAENKEL, *M.* **35**, 130). Zersetzt sich beim Lösen in Wasser unter Abscheidung von Rhodium und Bildung des Salzes $4CH_5N+4HCl+RhCl_3$. — $2CH_5N+2HCl+OsCl_4$. Rotbraune Krystalle. Ziemlich löslich in kaltem, leicht in warmem Wasser und in verd. Salzsäure, schwer löslich in Alkohol (GUTBIER, *B.* **43**, 3236). — $2CH_5N+2HBr+OsBr_4$. Dunkelbraune Schüppchen (G., MEHLER, *Z. anorg. Ch.* **89**, 315). — $[Pt(CH_5N)_4]PtCl_4$. *B.* Aus K_2PtCl_4 und Methylamin (TSCHUGAJEW, *B.* **40**, 177; *Bl.* [4] **25**, 236; vgl. JÖRGENSEN, *J. pr.* [2] **33**, 530). Grün. — $[Pt(CH_5N)_2I_2]$. *B.* Aus K_2PtI_4 und Methylamin (TSCHUGAJEW, *Bl.* [4] **25**, 236). — $2CH_5N+2HI+PtI_4$. Schwarz. Leicht löslich in Wasser mit roter Farbe, schwer in Alkohol-Äther-Gemisch (DATTA, *Soc.* **103**, 427).

Salze und additionelle Verbindungen des Methylamins mit organischen Verbindungen.

Methylschwefelsaures Salz $CH_5N+CH_3\cdot O\cdot SO_3H$. F: 52° (WERNER, *Soc.* **105**, 2766). Sehr hygroskopisch. Geht bei 100—105° zu einem kleinen Teil, bei 275° fast vollständig in $(CH_3)_2NH+H_2SO_4$ (S. 321) über. — Oxalat $2CH_5N+C_2H_2O_4$. Lösungsvermögen 20%iger wäßr. Lösungen für Oxalate seltener Erden: GRANT, JAMES, *Am. Soc.* **39**, 934. — d-Tartrat $2CH_5N+C_4H_6O_6$. $[\alpha]_D^{15}$: +29,7° (in Wasser; c = 2) (CASALE, *R. A. L.* [5] **26** I, 436; *G.* **47** I, 194). — Di-d-tartrat. $[\alpha]_D^{15}$: +23,4 (in Wasser; c = 1,81) (C.).

Umwandlungsprodukte von unbekannter Konstitution aus Methylamin.

Verbindung $C_9H_{16}O_3N_2$ („Verbindung A"). *B.* Durch Umsetzung von Methylamin mit α.α'-Dibrom-pimelinsäurediäthylester in kalter wäßrig-alkoholischer Lösung oder (neben anderen Produkten) in absolut-alkoholischer Lösung bei 130° und Kochen des Reaktionsproduktes mit Barytwasser (SCHMIDT, *Ar.* **253**, 606, 619). — Nadeln (aus Aceton). F: 195° bis 196° (Zers.). Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol, sehr wenig in Äther und Aceton. — Geht beim Kochen mit 25%iger Salzsäure teilweise in die Verbindung $C_9H_{14}O_2N_2$ (s. u.) über. — $Cu(C_9H_{15}O_3N_2)_2+CuO+7H_2O$. Blaue Nadeln. Schwer löslich in kaltem, ziemlich leicht in heißem Wasser und in warmem Alkohol mit tiefblauer Farbe. Wird bei 100° wasserfrei. — $C_9H_{16}O_3N_2+HCl$. Krystalle. F: 201—202° (Zers.). Ziemlich leicht löslich in kaltem Wasser, etwas schwerer in Alkohol mit saurer Reaktion. Bei 100° flüchtig. — $C_9H_{16}O_3N_2+HCl+AuCl_3$. Gelbe Krystalle (aus verd. Salzsäure). F: 190° (Zers.). Wird durch siedendes Wasser teilweise zersetzt. — $2C_9H_{16}O_3N_2+2HCl+PtCl_4$. Krystalle. F: 215° (Zers.). Schwer löslich in Wasser.

Verbindung $C_9H_{14}O_2N_2$ („Verbindung B"). *B.* Aus der „Verbindung A" durch Kochen mit 25%iger Salzsäure (SCHMIDT, *Ar.* **253**, 611, 613). — Blättchen (aus Äther). F: 90°. Reagiert neutral. — $C_9H_{14}O_2N_2+HCl$. Krystalle (aus Alkohol + Äther). F: 224° bis 225°. Leicht löslich in Wasser. Verflüchtigt sich bei 100°. — $C_9H_{14}O_2N_2+HCl+AuCl_3$. Orangegelbe Nadeln. F: 189—190° (Zers.).

Verbindung $C_9H_{16}O_3N_2$ („Verbindung C"). *B.* s. oben bei der „Verbindung A". — Hydrochlorid. Krystalle. F: 190° (Zers.) (SCHMIDT, *Ar.* **253**, 616). Sehr leicht löslich in Wasser. — $C_9H_{16}O_3N_2+HCl+AuCl_3$. Blaßgelbe Nadeln (aus verd. Salzsäure). F: 180° bis 182° (Zers.). Löslich in Wasser.

Funktionelle Derivate des Methylamins.

a) Methylderivate des Methylamins.

Dimethylamin $C_2H_7N = (CH_3)_2NH$ *(S. 39)*. *B.* Neben Methylamin und Trimethylamin bei der Einw. von Formaldehyd auf NH_4Cl in wäßr. Lösung (KNUDSEN, *B.* **47**, 2695; WERNER, *Soc.* **111**, 845). Man behandelt Trimethylaminhydrochlorid in Wasser mit 2 Mol NaOCl und reduziert das entstandene Dimethylchloramin mit $NaHSO_3$ (BAYER & Co., D. R. P. 269430; *C.* **1914** I, 509; *Frdl.* **11**, 114; vgl. MEISENHEIMER, *B.* **46**, 1148). Aus Calciumcyanamid durch Einw. von Dimethylsulfat in siedendem Wasser und Behandlung des Reaktionsproduktes mit heißer NaOH (TRAUBE, ENGELHARDT, *B.* **44**, 3150). Beim Überleiten eines Gemisches aus HCN und Wasserstoff über Platinasbest bei 180—220°, neben Ammoniak und Methylamin (BARRATT, TITLEY, *Soc.* **115**, 905). — *Darst.* Man erhitzt 200 g NH_4Cl mit 400 g käuflicher Formaldehydlösung bis 104°, läßt erkalten, filtriert vom ausgeschiedenen NH_4Cl-Überschuß ab und erhitzt das Filtrat mit weiteren 300 g Formaldehydlösung auf 115°, bis kein Destillat mehr übergeht; Ausbeute 122 g Dimethylaminhydrochlorid (WERNER, *Soc.* **111**, 850). — Kp_{728}: 6,0—6,1°; Dampfdruck zwischen 6° und 160°; kritische Temperatur: 164,58°; kritischer Druck: 52,40 Atm. (BERTHOUD, *J. Chim. phys.* **15**, 14). D_4^0: 0,6804; D_4^{-70}: 0,7581 (JAEGER, *Z. anorg. Ch.* **101**, 86). Kompressibilität von Dimethylamin-Gas bei 100°: LEDUC,

A. ch. [8] **19**, 451. Oberflächenspannung zwischen —78° (25,2 dyn/cm) und +5° (17,7 dyn/cm): J. Verbrennungswärme von gasförmigem Dimethylamin bei konstantem Volumen: 426,9 kcal/Mol (MÜLLER, *A. ch.* [8] **20**, 126). Ultraviolettes Absorptionsspektrum in alkoh. Lösung: BIELECKI, HENRI, *C. r.* **156**, 1861. Dielektr.-Konst. von Dimethylamin-Gas bei 99,8° und 1 Atm.: 1,00325 (POHRT, *Ann. Phys.* [4] **42**, 581). 100 cm³ bei Zimmertemperatur gesättigte benzolische Dimethylaminlösung enthalten 21,2 g Dimethylamin (EMDE, RUNNE, *Ar.* **249**, 366 Anm.). Verteilung von Dimethylamin zwischen Wasser und Toluol bei 18°, 25° und 32°: MOORE, WINMILL, *Soc.* **101**, 1662. Capillarer Aufstieg der wäßr. Lösung in Filtrierpapier: SKRAUP, PHILIPPI, *M.* **32**, 360. Einfluß auf das optische Drehungsvermögen von Cinchonidinnitrat in alkoh. Lösung: RIMBACH, VOLK, *Ph. Ch.* **77**, 400. Zerstäubungselektrizität von Gemischen mit wäßr. KCl-Lösung: CHRISTIANSEN, *Ann. Phys.* [4] **40**, 236. Elektrische Leitfähigkeit von Dimethylamin in Wasser bei 25°: BRUNI, SANDONNINI, *Z. El. Ch.* **16**, 225; von Dimethylaminhydrochlorid in Wasser bei 25°: B., S.; bei 18°, 25° und 32°: M., W., *Soc.* **101**, 1645; vgl. MEISENHEIMER, *B.* **46**, 1154 Anm. Konduktometrische Titration mit Salzsäure: B., S. Elektrolytische Dissoziationskonstante bei 25°: $5,0 \times 10^{-4}$ (B., S.), $6,35 \times 10^{-4}$ (M., W., *Soc.* **101**, 1651). Zur Dissoziation vgl. a. R., V.; TINKLER, *Soc.* **105**, 997. Komplexbildung von Dimethylamin mit Schwermetallsalzen: EPHRAIM, LINN, *B.* **46**, 3742; PETERS, *Z. anorg. Ch.* **89**, 191. Einfluß von Dimethylamin auf das Gleichgewicht zwischen Ammonium- und Pseudoform des Kotarnins: TINKLER, *Soc.* **105**, 997.

Über die Reaktion von flüssigem Dimethylamin mit Ozon vgl. MANCHOT, *B.* **46**, 1090. Einw. von Dimethylamin auf BBr_3 in Tetrachlorkohlenstoff: JOHNSON, *J. phys. Chem.* **16**, 14. Dimethylamin liefert mit 1.6-Dijod-hexan 1.6-Bis-[dimethylamino]-hexan und das Jodmethylat des 1.2-Dimethyl-piperidins (v. BRAUN, *B.* **43**, 2861). Gibt mit Methylenaceton 4-Dimethylamino-butanon-(2); reagiert analog mit Methylisopropenylketon (BAYER & Co., D. R. P. 233519; *C.* **1911** I, 1333; *Frdl.* **10**, 1011). Liefert mit Formaldehyd und Aceton je nach den Mengenverhältnissen 4-Dimethylamino-butanon-(2) oder N.N′-Tetramethyl-β-acetyl-trimethylendiamin $CH_3 \cdot CO \cdot CH[CH_2 \cdot N(CH_3)_2]_2$; analoge Reaktionen erfolgen mit Formaldehyd und Methyläthylketon (B. & Co., D. R. P. 254714, 266656, 267347; *C.* **1913** I, 352; II, 1832, 2068; *Frdl.* **11**, 783, 786, 788; MANNICH, *Ar.* **255**, 266) und mit Formaldehyd und Diäthylketon (MA.). Geschwindigkeit der Reaktion von Dimethylamin mit chloressigsaurem Kalium in Wasser bei 25°: MOORE, SOMERVELL, DERRY, *Soc.* **101**, 2466. Durch Einw. von Dimethylamin auf Kohlensäure-diäthylester-imid bei 130—160° entsteht asymm. Dimethylharnstoff (SCHENCK, *Ar.* **249**, 467; *H.* **77**, 368). Dimethylamin gibt mit S-Methylisothioharnstoff-hydrojodid N.N-Dimethyl-guanidin (WHEELER, JAMIESON, *J. biol. Chem.* **4**, 116; SCHENCK, *Ar.* **250**, 307; *H.* **77**, 346). Durch Einw. von Dimethylamin auf α-Chlor-β-oxy-isobuttersäureäthylester in Benzol bei 100° entsteht, ebenso wie durch Einw. auf β-Chlor-α-oxy-isobuttersäure-äthylester, α-Oxy-β-dimethylamino-isobuttersäureäthylester (FOURNEAU, *Bl.* [4] **5**, 237; F., TIFFENEAU, *Bl.* [4] **15**, 24). Dimethylamin gibt mit Azodicarbonsäurediäthylester in alkoholisch-ätherischer Lösung die Verbindung $C_8H_{17}O_4N_3$ (S. 322), mit Azodicarbonsäure-bis-äthylamid die Verbindung $C_8H_{19}O_2N_5$ (S. 354) (DIELS, PAQUIN, *B.* **46**, 2008, 2011).

Trennung von Ammoniak, Methylamin und Trimethylamin s. S. 323 bei Trimethylamin.

S a l z e d e s D i m e t h y l a m i n s m i t e i n f a c h e n a n o r g a n i s c h e n S ä u r e n. $C_2H_7N + HCl$. Geschwindigkeit der Absorption von Wasserdampf aus Luft bei 25°: PEDDLE, *Soc.* **105**, 1036. Bei 25° lösen 100 g Wasser 369,2 g, 100 g Chloroform 16,91 g (P., TURNER, *Soc.* **103**, 1205). Kryoskopisches Verhalten in Phenol: HARTUNG, *Ph. Ch.* **77**, 84. Ebullioskopisches Verhalten in Chloroform: HANTZSCH, HOFMANN, *B.* **44**, 1779. Leitfähigkeit in flüssigem SO_2: FRANKLIN, *J. phys. Chem.* **15**, 688. — $C_2H_7N + 2HCl$. *B.* Durch Leiten von trocknem HCl-Gas über trocknes Dimethylaminhydrochlorid (KAUFLER, KUNZ, *B.* **42**, 388). Beginnt etwas oberhalb 0° zu schmelzen; Dissoziationsdruck zwischen —18° (15 mm) und +44° (682 mm): EPHRAIM, *B.* **47**, 1842. — $C_2H_7N + HI + I_3$. Tafeln. F: 83—85° (BERTHEAUME, *C. r.* **150**, 1065). Löslichkeit in Wasser und wäßr. Salzlösungen: B. — $C_2H_7N + HClO_4$. 1 kg Wasser löst bei 15° 14,3 Mol (HOFMANN, HÖBOLD, QUOOS, *A.* **386**, 306). — $C_2H_7N + H_2SO_4$. *B.* Aus methylschwefelsaurem Methylamin bei 275° (WERNER, *Soc.* **105**, 2766). — $C_2H_7N + HNO_2$. Gelbliche Flüssigkeit (RÂY, RAKSHIT, *Soc.* **99**, 1472). Zersetzt sich langsam schon bei gewöhnlicher Temperatur. Gibt bei 60° hauptsächlich Nitrosodimethylamin neben geringen Mengen Dimethylamin, Methanol, Stickstoff und Stickoxyd. — $C_2H_7N + HNO_3$. F: 72—75°; D_4^{80}: 1,1589; $D_4^{99,2}$: 1,1537 (WALDEN, *C.* **1914** I, 1800). Viscosität, Oberflächenspannung und elektrische Leitfähigkeit der Schmelze: W.

V e r b i n d u n g e n v o n D i m e t h y l a m i n (bezw. seinen Salzen) m i t w e i t e r e n a n o r g a n i s c h e n S t o f f e n. Über Additionsverbindungen von Dimethylamin mit zahlreichen anorganischen Salzen, deren Zusammensetzung tensimetrisch bestimmt ist, vgl. PETERS, *Z. anorg. Ch.* **89**, 191. — $4C_2H_7N + Cu(CN)_2 + 2CuCN$. Bei dem Versuch der Darstellung nach LITTERSCHEID (*Ar.* **242**, 41) erhielt PETERS (*Z. anorg. Ch.* **89**, 206) die Verbindung $2C_2H_7N + Cu(CN)_2 + 2CuCN$ (grünliche Nadeln). — $C_2H_7N + HCl + AuCl_3$. F: 195—198°;

einmal wurde der Schmelzpunkt 200—203° beobachtet (STRAUS, *A.* **401**, 375). — $C_2H_7N + HBr + AuBr_3$. Schwarze Prismen (aus Alkohol) (GUTBIER, HUBER, *Z. anorg. Ch.* **85**, 362). — $C_2H_7N + HCl + SnCl_2$. Nadeln (aus Wasser). F: 197° (DRUCE, *Chem. N.* **118**, 2). — $2C_2H_7N + 2HCl + SnCl_4$. *B.* Bei Zusatz von Chlorwasser zu einer Lösung des vorigen Salzes in verd. Salzsäure (D.). Krystalle (aus verd. Salzsäure). F: 289°. — $2C_2H_7N + 2HCl + PbCl_4$. Hellgelbe Nädelchen (GU., WISSMÜLLER, *J. pr.* [2] **90**, 500). — $2C_2H_7N + 2HBr + SeBr_4$. Rote Prismen (GU., GRÜNEWALD, *J. pr.* [2] **85**, 327). — $2C_2H_7N + 2HCl + TeCl_4$. Gelbe, tetragonale Nadeln (aus verd. Salzsäure) (GU., FLURY, *J. pr.* [2] **83**, 155). Leicht löslich in verd. Salzsäure. Zerfließt an feuchter Luft. — $2C_2H_7N + 2HBr + TeBr_4$. Orangerote Nadeln (aus verd. Bromwasserstoffsäure) (GU., FL., *J. pr.* [2] **83**, 160). — $2C_2H_7N + H_2CrO_4 + 2Hg(CN)_2 + H_2O$. Gelbe Nadeln (STRÖMHOLM, *Z. anorg. Ch.* **90**, 364). — $4C_2H_7N + 4HCN + Fe(CN)_2 + 3Hg(CN)_2$. Tafeln (STRÖ., *Z. anorg. Ch.* **84**, 213). — $2C_2H_7N + NiCl_2$. Hellgrün (EPHRAIM, LINN, *B.* **46**, 3752). — $4C_2H_7N + NiBr_2$. Hellgelb. Dissoziationsdruck zwischen 22° (19 mm) und 81° (1015 mm): E., L. — $6C_2H_7N + NiI_2$. Hellblau. Dissoziationsdruck zwischen 0,5° (41 mm) und 26° (816 mm): E., L. — $4C_2H_7N + NiI_2$. Gelbbraun. F: ca. 100°. Dissoziationsdruck zwischen 43° (90 mm) und 104,5° (1014 mm): E., L. — $2C_2H_7N + 2HCl + RuCl_3$. Rötlichschwarze Krystalle (aus verd. Salzsäure) (GU., KRAUSS, *J. pr.* [2] **91**, 107). — $2C_2H_7N + 2HCl + PdCl_4$. Leuchtendrote, in Wasser ziemlich schwer lösliche, unbeständige Blättchen (GU., FELLNER, *Z. anorg. Ch.* **95**, 146). — $2C_2H_7N + 2HBr + PdBr_4$. Dunkelgrüne Nadeln (GU., FE., *Z. anorg. Ch.* **95**, 156). — $2C_2H_7N + 2HCl + OsCl_4$. Gelbrote rhombische Prismen (GU., *B.* **43**, 3236). Leicht löslich in Wasser und verd. Salzsäure, schwer in Alkohol. — $2C_2H_7N + 2HBr + OsBr_4$. Dunkelbraune Oktaeder (GU., MEHLER, *Z. anorg. Ch.* **89**, 316). — $2C_2H_7N + 2HCl + PtCl_4$. Bei 20° lösen 100 g 80%iger Alkohol 0,70 g (BERTHEAUME, *C.* **1910** II, 1092); bei 0° lösen 100 g absol. Alkohol 0,005 g, 100 g 90%iger Alkohol 0,110 g, 100 g 80%iger Alkohol 0,325 g, 100 g 70%iger Alkohol 0,558 g, 100 g 60%iger Alkohol 0,996 g (B., *C. r.* **150**, 1064). — $2C_2H_7N + 2HI + PtI_4$. Schwarzes Pulver. Löslich in Wasser mit roter Farbe (DATTA, *Soc.* **103**, 428).

Verbindung $C_8H_{17}O_4N_3$[1]). *B.* Aus Azodicarbonsäurediäthylester in siedender ätherischer Lösung mit 33%iger alkoh. Dimethylaminlösung (DIELS, PAQUIN, *B.* **46**, 2008). — Prismen oder Platten (aus Äther oder Alkohol). F: 95° (Zers.). Sehr leicht löslich in Benzol, Chloroform, leicht in Alkohol, schwer in Methanol, sehr wenig in Äther, Petroläther und kaltem Wasser. Löslich in kalter konz. Schwefelsäure und kalter konz. Salpetersäure ohne Zersetzung. — Zerfällt beim Erhitzen über den Schmelzpunkt unter Bildung von N.N'-Dimethyl-hydrazin, N.N-Dimethyl-urethan, Äthylisocyanat und Formaldehyd. Läßt man die vorsichtig geschmolzene Verbindung sich langsam im Vakuum zersetzen, so entstehen Alkohol, N.N-Dimethyl-urethan, CO und Stickstoff. Beim Erwärmen der wäßr. Lösung entstehen CO_2, Stickstoff, Dimethylamin und Hydrazin-N.N'-dicarbonsäure-diäthylester. Gibt beim Erwärmen mit verd. Säuren Formaldehyd, Hydrazin-N.N'-dicarbonsäurediäthylester und Methylamin. Beim Erwärmen mit konz. Salpetersäure entsteht Azodicarbonsäurediäthylester.

Trimethylamin $C_3H_9N = (CH_3)_3N$ *(S. 43). V.* Im Maisbrand (Ustilago Maydis Tulasne) (ZELLNER, *M.* **31**, 626). Im Steinpilz (Boletus edulis Bull.) (YOSHIMURA, *C.* **1910** II, 892). Im Rogen des Herings (Y., *H.* **86**, 175). Trimethylamin ist, entgegen anderweitigen Angaben, in normalem frischem Menschenharn nicht enthalten (ERDMANN, *J. biol. Chem.* **8**, 57); Trimethylamin entsteht dagegen in geringer Menge bei Destillation von Harn über MgO nach der Methode von FOLIN (*H.* **32**, 515), in größerer Menge bei Destillation über KOH nach DE FILIPPI (*H.* **49**, 444, 448) (ERDMANN; vgl. a. TAKEDA, *C.* **1909** II, 871); in beträchtlicher Menge findet sich Trimethylamin im Harn, der längere Zeit, auch unter Toluolzusatz, aufbewahrt worden ist (TAKEDA; KINOSHITA, *C.* **1911** I, 500). Trimethylamin findet sich im Harn von Kaninchen nach Verabreichung von Betain (KOHLRAUSCH, *Z. Biol.* **57**, 286). — *B.* Beim Schmelzen (bei 232°) von Cholinchloroplatinat entsteht Trimethylaminchloroplatinat (SCHMIDT, *Ar.* **252**, 710). Zur Bildung von Trimethylamin beim Destillieren von Betain über KOH bei höheren Temperaturen vgl. ALBERS, *Ch. Z.* **37**, 1534, 1545. Zur Bildung aus Betain, Cholin und Lecithin bei Einw. von Bakterien vgl. auch ACKERMANN bei KOHLRAUSCH, *Z. Biol.* **57**, 287; A., *Z. Biol.* **64**, 249; A., SCHÜTZE, *C.* **1910** II, 756; **1911** I, 1071; Y., *Bio. Z.* **28**, 21. — *Darst.* Die der Gleichung $2NH_4Cl + 9HCHO = 2(CH_3)_3N \cdot HCl + 3CO_2 + 3H_2O$ entsprechenden Mengen Ammoniumchlorid und Polyoxymethylen, letzteres in geringem Überschuß, erhitzt man unter Rückflußkühlung 1—2 Stdn. auf 120—170°; analog lassen sich andere Ammoniumsalze anwenden; Ausbeute 90% der Theorie (SCHMITZ, D. R. P. 270260; *C.* **1914** I, 830;

[1]) **Zur Konstitution vgl. die nach dem Literatur-Schlußtermin des Ergänzungswerkes [1. I. 1920] veröffentlichte Arbeit von DIELS, *A.* 429, 14.**

Frdl. **11**, 111; vgl. auch Organic Syntheses **1** [New York 1921], S. 79); Überführung des so gewonnenen Trimethylaminsalzes in freies Trimethylamin: Org. Synth. **1**, 75.

Trimethylamin-Lösungen zeigen nur bei den ersten Riechproben den charakteristischen Geruch, bei längerer Einw. schlägt der Geruch in den von Monoalkylamin und schließlich von NH_3 um; $0,5 \times 10^{-6}$ g sind durch den Geruch noch deutlich nachweisbar (KAUFFMANN, VORLÄNDER, *B.* **43**, 2738). D_4^0: 0,6709; D_4^{-79}: 0,7537 (JAEGER, *Z. anorg. Ch.* **101**, 86); Litergewicht bei 17° und 760 mm Druck: 2,5804 g (MULLER, *A. ch.* [8] **20**, 130). Kompressibilität bei 100° zwischen 1 und 2 Atm. Druck: LEDUC, *A. ch.* [8] **19**, 451. Oberflächenspannung zwischen —73° (24,8) und —4° (17,3 dyn/cm): J. Verbrennungswärme bei konstantem Volumen: 592,1 kcal/Mol (M.). Ultraviolettes Absorptionsspektrum in alkoh. Lösung: BIELECKI, HENRI, *C. r.* **156**, 1861. Löslichkeit in verschiedenen organischen Lösungsmitteln bei 25°: v. HALBAN, *Ph. Ch.* **84**, 145. Verteilung zwischen Wasser und Toluol bei 18°, 25° und 32°: MOORE, WINMILL, *Soc.* **101**, 1662. Einfluß auf das optische Drehungs ermögen von Cinchoninidinnitrat in Alkohol: RIMBACH, VOLK, *Ph. Ch.* **77**, 400. Konduktometrische Titration mit Salzsäure: BRUNI, SANDONNINI, *Z. El. Ch.* **16**, 225. Elektrolytische Dissoziationskonstante k bei 25°: $6,5 \times 10^{-5}$ (BR., S.; M., W., *Soc.* **101**, 1651; vgl. a. R., V.; TINKLER, *Soc.* **105**, 997). Einfluß auf das Gleichgewicht zwischen Ammonium- und Pseudoform des Kotarnins: T.

Reaktion von flüssigem Trimethylamin mit Ozon: MANCHOT, *B.* **46**, 1091. Aus Trimethylamin und Chlor entsteht eine weiße, sehr hygroskopische und durch Wasser leicht zersetzbare Additionsverbindung [= $(CH_3)_3NCl_2$?] (REMSEN, NORRIS, *Am.* **18**, 93; N., *Am.* **20**, 60; HANTZSCH, GRAF, *B.* **38**, 2157); dieses Additionsprodukt liefert mit K_2CO_3 in Wasser Dimethylaminomethanol (BAYER & Co., D. R. P. 266866; *C.* **1913** II, 1832; *Frdl.* **11**, 113). Trimethylaminhydrochlorid liefert in wäßr. Lösung mit mindestens 2 Mol Chlorkalk Dimethylchloramin (?), Methyldichloramin (?) und Formaldehyd; bei Anwendung einer geringeren Menge Chlorkalk entsteht Dimethylamin; NaOCl liefert die gleichen Reaktionsprodukte in kleinerer Ausbeute (MEISENHEIMER, *B.* **46**, 1153). Durch aufeinanderfolgende Behandlung von Trimethylamin oder Trimethylaminhydrochlorid in wäßr. Lösung mit Chlor oder NaOCl und Alkali entsteht Dimethylaminomethanol; reduziert man die mit Chlor oder NaOCl behandelte wäßr. Lösung vor dem Zusatz von Alkali mit $NaHSO_3$, so erhält man Dimethylamin und beim nunmehrigen Zusatz von Alkali Dimethylaminomethanol in besserer Ausbeute (B. & Co., D. R. P. 268012, 269430; *C.* **1914** I, 202, 509; *Frdl.* **11**, 114). Beim Einleiten von Trimethylamin in hoch erhitztes geschmolzenes Natrium entsteht neben Kohlenwasserstoffen, Kohle und Wasserstoff Natriumcyanid (Deutsche Gold- u. Silberscheideanst., D. R. P. 223027, 227780; *C.* **1910** II, 346, 1515). — Einw. von Trimethylamin auf Tetranitromethan: WERNER, *B.* **42**, 4328. Geschwindigkeit der Reaktion mit p-Nitro-benzylchlorid in verschiedenen Lösungsmitteln bei 25°: v. HALBAN, *Ph. Ch.* **84**, 133. Geschwindigkeit der Reaktion mit chloressigsaurem Kalium bei 25°: MOORE, SOMERVELL, DERRY, *Soc.* **101**, 2467. Trimethylamin gibt in wäßr.-alkoh. Lösung mit Arylsulfochloriden Arylsulfon-trimethylammoniumchloride $R \cdot SO_2 \cdot N(CH_3)_3Cl$ (KAUFFMANN, VORLÄNDER, *B.* **43**, 2741; V., NOLTE, *B.* **46**, 3212).

Physiologische Wirkung: BARGER, DALE, *C.* **1911** I, 28; DESGREZ, REGNIER, MOOG, *C. r.* **153**, 1239. Giftigkeit gegenüber dem Bac. prodigiosus: TRILLAT, FOUASSIER, *C. r.* **155**, 1185.

Nachweis. Salzsaures Trimethylamin läßt sich mit Jod-Kaliumjodidlösung noch bei einer Konzentration von 1:50000, bei Gegenwart von NH_4Cl bei einer solchen von 1:100000 ausfällen (BERTHEAUME, *C. r.* **150**, 1065). Über Nachweis von Trimethylamin als Benzolsulfon-trimethylammoniumplatinchlorid $[C_6H_5 \cdot SO_2 \cdot N(CH_3)_3]_2PtCl_6$ vgl. VORLÄNDER, NOLTE, *B.* **46**, 3220.

Verfahren zur Bestimmung und Trennung von Monomethylamin, Dimethylamin, Trimethylamin und Ammoniak: Die in Chloride übergeführten Basen werden mit Chloroform (wasser- und alkoholfrei) extrahiert, wobei die Chloride des Ammoniaks und des Methylamins ungelöst bleiben; diese werden mit HgO getrennt; die Chloroform-Lösung, welche das salzsaure Dimethylamin und Trimethylamin enthält, wird eingedampft, der Rückstand in der 2000-fachen Menge Wasser gelöst und aus dieser Lösung das Trimethylamin mit Jod-Kaliumjodid-Lösung als Perjodid ausgefällt (BERTHEAUME, *C. r.* **150**, 1251). Modifikation dieses Verfahrens für Gemische mit großem Ammoniak-Überschuß: B., *C. r.* **151**, 146. — NH_3 wird durch fein verteiltes HgO entfernt; das zurückbleibende Basengemisch wird mit salpetriger Säure behandelt, wobei Methylamin durch den hierbei entwickelten Stickstoff gasvolumetrisch bestimmt wird; das unveränderte Trimethylamin wird abdestilliert und titriert, das zurückbleibende Dimethylnitrosamin durch Zink + HCl zu Dimethylhydrazin reduziert, abdestilliert und ebenfalls titriert (WEBER, WILSON, *J. biol. Chem.* **35**, 398). — Über Bestimmung des Trimethylamins neben Ammoniak mit überschüssigem Formalin vgl. BUDAI, *H.* **86**, 108; bei gleichzeitiger Anwesenheit von Monomethylamin oder Dimethylamin liefert diese Methode keine brauchbaren Werte (WE., WI., *J. biol. Chem.* **35**, 388, 389). Zur Trennung von

Ammoniak und Methylamin durch Behandlung mit HgO vgl. auch ERDMANN, *J. biol. Chem.* **8**, 41.

Additionelle Verbindungen und Salze des Trimethylamins. $C_3H_9N+Cl_2$(?) s. S. 323. — $C_3H_9N+Br_2$. Zur Konstitution vgl. TSCHELINZEW, Ж. **44**, 1903; *C.* **1913** I, 790. Kryoskopisches Verhalten in Eisessig: HANTZSCH, GRAF, *B.* **38**, 2159.

C_3H_9N+HCl. Elektrische Leitfähigkeit in wäßr. Lösung bei 18°, 25° und 32°: MOORE, WINMILL, *Soc.* **101**, 1645; vgl. indessen MEISENHEIMER, *B.* **46**, 1154 Anm. — $C_3H_9N+2HCl$. Dampfdruck von HCl zwischen —20° und +56°: EPHRAIM, *B.* **47**, 1842. — $C_3H_9N+HI+4I$. Fällt noch in einer Konzentration des Trimethylaminhydrochlorids von 1:50000, bei Gegenwart von NH_4Cl in einer solchen von 1:100000 aus (BERTHEAUME, *C. r.* **150**, 1065). Sechseckige Tafeln. — $C_3H_9N+HClO_4$. Rhombische Platten (HOFMANN, ROTH, HÖBOLD, METZLER, *B.* **43**, 2626; Ho., Hö., QUOOS, *A.* **386**, 311). 100 g Wasser lösen bei 14° 18,2 g, bei 18° 23,85 g. — $C_3H_9N+HNO_3$. Farblose (NEOGI, *Soc.* **105**, 1274) oder grünliche (RAY, RAKSHIT, *Soc.* **99**, 1473) sehr zerfließliche Krystalle. F: 55° (R., R.). Sehr leicht löslich in Alkohol und Wasser (N.). Dissoziiert schon bei Zimmertemperatur langsam in Trimethylamin und HNO_3 (R., R.). Beim Erhitzen entstehen Trimethylammoniumnitrat, Trimethylamin, NO, Wasser und geringe Mengen Stickstoff (R., R.). — $4C_3H_9N+Cu(CN)_2+2CuCN$ von LITTERSCHEID (*Ar.* **242**, 42) konnte nicht erhalten werden (PETERS, *Z. anorg. Ch.* **89**, 207). — $2C_3H_9N+Cu(CN)_2+2CuCN$. Schwachgelbe Krystalle (P.). — $C_3H_9N+HCl+AuCl_3$. Zersetzt sich bei 242—243° (STRAUS, *A.* **401**, 374). — $C_3H_9N+HBr+AuBr_3$. Grauschwarze rhombische (?) Tafeln (aus Alkohol) (GUTBIER, HUBER, *Z. anorg. Ch.* **85**, 363). — $C_3H_9N+HCl+SnCl_2$. Krystalle (aus verd. Salzsäure). F: 119—122°. Wird durch Wasser hydrolysiert (DRUCE, *Chem. N.* **118**, 3). — $2C_3H_9N+2HCl+SnCl_4$. Schuppen. Beginnt bei 300° sich zu zersetzen (DR.). — $2C_3H_9N+2HCl+PbCl_4$. Hellgelbe reguläre Kryställchen (GUTBIER, WISSMÜLLER, *J. pr.* [2] **90**, 501). — $2C_3H_9N+2HBr+SeBr_4$. Dunkelrote rhombische oder monokline Krystalle (GUTBIER, GRÜNEWALD, *J. pr.* [2] **85**, 328). — $2C_3H_9N+2HCl+TeCl_4$. Gelbe Krystalle (aus verd. Salzsäure) (GU., FLURY, *J. pr.* [2] **83**, 155). — $2C_3H_9N+2HBr+TeBr_4$. Orangerot, regulär (GU., FL., *J. pr.* [2] **83**, 161); rhombisch (LENHER, *Am. Soc.* **22**, 139). — $2C_3H_9N+H_2CrO_4+2Hg(CN)_2+H_2O$. Gelb (STRÖMHOLM, *Z. anorg. Ch.* **90**, 365). — $2C_3H_9N+H_2Cr_2O_7+2Hg(CN)_2$. Rote Nadeln (STR., *Z. anorg. Ch.* **90**, 368). — $3C_3H_9N+H_3PO_4+12WO_3$. Krystallines Pulver (aus Wasser). Löslichkeit in Wasser, Alkohol, Methanol, reinem und wäßr. Aceton: DRUMMOND, *Biochem. J.* **12**, 14, 22. — $C_3H_9N+UO_2HPO_4$. Amorphes gelbes Pulver (BARTHE, *C. r.* **152**, 1396). — $4C_3H_9N+H_4Fe(CN)_6+3Hg(CN)_2$. Krystalle (STR., *Z. anorg. Ch.* **90**, 370). — 1,5 oder $2C_3H_9N+NiI_2$. Dampfdruck des Trimethylamins über der Verbindung zwischen 43° und 122,5°: EPHRAIM, LINN, *B.* **46**, 3753. — $2C_3H_9N+2HCl+RuCl_3$. Schwarze glänzende Krystalle (aus verd. Salzsäure) (GUTBIER, KRAUSS, *J. pr.* [2] **91**, 108). — $3C_3H_9N+3HCl+RhCl_3$. Rote Krystalle. Sehr leicht löslich in Wasser, löslich in Alkohol (v. FRAENKEL, *M.* **35**, 130). — $2C_3H_9N+2HCl+PdCl_4$. Dunkelrotes Krystallpulver (GU., FELLNER, *Z. anorg. Ch.* **95**, 147). — $2C_3H_9N+2HBr+PdBr_4$. Tief dunkelgrüne Krystalle (GU., F., *Z. anorg. Ch.* **95**, 156). — $2C_3H_9N+2HCl+OsCl_4$. Hellgelbrote, reguläre Krystalle (GU., *B.* **43**, 3236). Leicht löslich in Wasser und verd. Salzsäure, schwer in Alkohol. — $2C_3H_9N+2HBr+OsBr_4$. Dunkelrote Oktaeder (GU., MEHLER, *Z. anorg. Ch.* **89**, 316). — $2C_3H_9N+2HCl+PtCl_4$. Bei 0° lösen 100 g absol. Alkohol 0,004, 80%iger Alkohol 0,24, 60%iger Alkohol 0,77 g (BERTHEAUME, *C. r.* **150**, 1064); 100 g 80%iger Alkohol lösen bei 20° 0,49 g (B., *C.* **1910** II, 1092). — $2C_3H_9N+2HI+PtI_4$. Schwarzer Niederschlag (DATTA, *Soc.* **103**, 429). — Über Addition von Trimethylamin an einige Platin-Verbindungen vgl. a. PETERS, *Z. anorg. Ch.* **89**, 206.

Trimethylammoniumsalz des α.β-Distearin-α'-phosphorsäure-[β-chloräthyl]-esters $C_{44}H_{89}O_8NClP = C_3H_9N + C_{17}H_{35}\cdot CO\cdot O\cdot CH_2\cdot CH(O\cdot CO\cdot C_{17}H_{35})\cdot CH_2\cdot O\cdot PO(O\cdot CH_2\cdot CH_2Cl)\cdot OH$. Krystalle (aus Äther, CS_2 oder Benzol). Sintert bei 66°, F: 69° (GRÜN, KADE, D.R.P. 240075; *C.* **1911** II, 1621; *Frdl.* **10**, 1294; *B.* **45**, 3373). Bei Einw. von Trimethylamin entsteht Distearinphosphorsäure-cholinester[1]. — Trimethylammoniumoleat. Orientierung der flüssigen Krystalle auf krystallinen Spaltflächen: GRANDJEAN, *C. r.* **164**, 636.

Trimethylaminoxyd $C_3H_9ON = (CH_3)_3NO$ *(S. 49)*. *V.* In Kephalopodenmuskeln (HENZE, *H.* **91**, 230). — *Darst.* Die wasserfreie Base wird dargestellt durch Erhitzen des Hydrats $C_3H_9ON+2H_2O$ auf 120—150° unter 10—12 mm Druck und nachfolgende Sublimation unter demselben Druck bei 180—200° (MEISENHEIMER, *A.* **397**, 287). — Sehr hygroskopische Nadeln. F: 208° (M.). Bei Sublimation zwischen 18° und 200° tritt spurenweise Zersetzung ein (Geruch nach Amin und Formaldehyd) (M.). — Über Einw. von $NaO\cdot CH_3$ auf das Hydrochlorid s. S. 325 den Artikel „Dialkoxy-trimethylammonium-Verbindungen". —

---

[1]) Vgl. dazu nach dem Literatur-Schlußtermin des Ergänzungswerkes [1. I. 1920] GRÜN, LIMPÄCHER, *B.* **59**, 1350.

$C_3H_9ON + HCl$. F: 217—220° (Zers.) (HE.). — $C_3H_9ON + HClO_4$. Doppelbrechende, zerfließliche Krystalle (HOFMANN, ROTH, HÖBOLD, METZLER, *B.* **43**, 2626). Sehr leicht löslich mit saurer Reaktion. Verpufft beim Erhitzen oder durch Schlag. — $C_3H_9ON + HCl + AuCl_3$. Krystalle (aus Wasser). Zersetzt sich oberhalb 250° (HE.). — $2C_3H_9ON + 2HCl + PtCl_4 + 2H_2O$. Tiefgelbe Krystalle. Zersetzt sich bei 245—247°. Verliert das Krystallwasser im Exsiccator (HE.). — Pikrat. F: 198—202° (HE.).

Methoxytrimethylammoniumhydroxyd $C_4H_{13}O_2N = (CH_3)_3N(O\cdot CH_3)\cdot OH$ *(S. 50)*. Während die aus Trimethylaminoxyd und Methyljodid bei nachfolgender Umsetzung mit Ag_2O erhaltene Base beim Eindampfen ihrer Lösung in Trimethylamin und Formaldehyd zerfällt, entsteht aus Trimethylaminoxyd-hydrochlorid und $NaO\cdot CH_3$ in methylalkoholischer Lösung eine isomere Base, die bei der Zersetzung Trimethylaminoxyd zurückliefert (MEISENHEIMER, *A.* **397**, 275, 288, 294). Über die Art dieser Isomerie s. u. den Artikel „Dialkoxy-trimethylammonium-Verbindungen". — $C_4H_{12}ON\cdot I$. Krystalle (aus Methanol). Zersetzt sich bei 162° (unscharf).

S. 50, Z. 18 v. o. streiche: „Gibt beim Erwärmen mit Alkali Methylalkohol und Trimethylaminoxyd".

Äthoxytrimethylammoniumhydroxyd $C_5H_{15}O_2N = (CH_3)_3N(O\cdot C_2H_5)\cdot OH$. Ist in Bildung und Zersetzung vollkommen analog dem Methoxytrimethylammoniumhydroxyd (MEISENHEIMER, *A.* **397**, 289, 294). — $C_5H_{14}ON\cdot Br$. Stark hygroskopische krystalline Masse (aus absol. Alkohol + absol. Äther). — $C_5H_{14}ON\cdot I$. Nicht hygroskopische Krystalle (aus Alkohol oder aus Alkohol + Äther). Färbt sich beim Erhitzen unter Erweichen braun. F: ca. 122—125°. Leicht löslich in Wasser, Alkohol, unlöslich in Äther.

Propyloxytrimethylammoniumhydroxyd $C_6H_{17}O_2N = (CH_3)_3N(OH)\cdot O\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_3$. Ist in Bildung und Zersetzung vollkommen analog dem Methoxytrimethylammoniumhydroxyd (MEISENHEIMER, *A.* **397**, 291, 294). — $C_6H_{16}ON\cdot I$. Farblose oder gelbliche Krystalle (aus Alkohol). F: ca. 145—147° (unter Erweichen und Braunfärbung). Leicht löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Äther. Nicht hygroskopisch.

Paarweise isomere, gemischte **Dialkoxy-trimethylammonium-Verbindungen** $(CH_3)_3N(O\cdot R)(O\cdot R')$, die allerdings nicht isoliert werden konnten, sich aber durch ihre Zersetzungsprodukte deutlich unterschieden, erhielt MEISENHEIMER (*A.* **397**, 297). Die beiden Reihen entstehen durch Einw. von Alkyljodid RI bezw. R'I (R bezw. R' = CH_3, C_2H_5, C_3H_7) auf Trimethylaminoxyd und nachfolgende Umsetzung mit der berechneten Menge Natriumalkoholat $NaO\cdot R'$ bezw. $NaO\cdot R$ in dem betreffenden Alkohol; bei der durch Eindampfen der Lösungen hervorgerufenen Zersetzung entstehen die dem angewandten Alkyljodid entsprechenden Aldehyde. So liefert das Produkt der Reaktion zwischen Methoxytrimethylammoniumjodid und Natriumäthylat in Alkohol beim Eindampfen Formaldehyd, das Produkt der Reaktion zwischen Äthoxytrimethylammoniumjodid und Natriummethylat in Alkohol dagegen Acetaldehyd; bei der Zersetzung des Produktes aus Methoxytrimethylammoniumjodid und Natriumpropylat entsteht Formaldehyd, bei der Zersetzung des isomeren Produktes aus Propyloxytrimethylammoniumjodid und Natriummethylat entsteht Propionaldehyd. Eine ähnliche Isomerie findet sich schon beim Methoxytrimethylammoniumhydroxyd und seinen Homologen (s. o.). Über die Art dieser Isomerie vgl. M., *A.* **397**, 273; **399**, 371; FROMM, *A.* **399**, 366, 377; JONES, *Am. Soc.* **36**, 1286; MICHAEL, *Am. Soc.* **42**, 1232; NOYES, HIBBEN, *Am. Soc.* **45**, 355; STEWART, MAESER, *Am. Soc.* **46**, 2583; vgl. a. JONES, MAYOR, *Am. Soc.* **50**, 2746.

Tetramethylammoniumhydroxyd $C_4H_{13}ON = (CH_3)_4N\cdot OH$ *(S. 50)*. *B.* Die freie Base entsteht aus Tetramethyl-triphenylmethyl-ammonium $(C_6H_5)_3C\cdot N(CH_3)_4$ (Syst. No. 487a) durch Einw. von Wasser (SCHLENK, HOLTZ, *B.* **49**, 605). — *Darst.* Das Jodid entsteht aus CH_3I und flüssigem Ammoniak bei —80°; Ausbeute fast quantitativ (CHABLAY, *A. ch.* [9] **1**, 477). — Katalytischer Einfluß des Tetramethylammoniumhydroxyds auf die Bildung von Ameisensäure aus CO und Wasser unter Druck: BREDIG, *Z. El. Ch.* **20**, 489. Einfluß auf das Gleichgewicht zwischen Ammonium- und Pseudoform des Kotarnins: TINKLER, *Soc.* **105**, 997. Wärmetönung bei Neutralisation mit HCl, H_2SO_4 und Trichloressigsäure in 0,005 n-Lösungen bei ca. 19°: ELLINGSON, *Am. Soc.* **37**, 708. — Bei der Elektrolyse einer Tetramethylammoniumchlorid-Lösung in Alkohol mit einer Quecksilberkathode und Silberanode bei —10° entsteht Tetramethylammoniumamalgam als weiche, halbkrystallinische Masse, die unterhalb 0° ziemlich haltbar ist und durch Wasser heftig zersetzt wird (MC COY, MOORE, *Am. Soc.* **33**, 277; vgl. a. CROTOGINO, *Z. El. Ch.* **7**, 648; LE BLANC, *Ph. Ch.* **5**, 479). Verhalten von Tetramethylammoniumhydroxyd und -jodid bei der Elektrolyse in flüssigem SO_2: BAGSTER, STEELE, *Chem. N.* **105**, 159, 169. Das Chlorid gibt beim Kochen mit 2%iger Natriumäthylat-Lösung Trimethylamin; nach 8-stdg. Kochen mit 20%iger Natriumäthylat-Lösung (ca. 20 Mol) sind 50% zersetzt; ist gegen siedende wäßrige 2%ige Natronlauge beständig (VORLÄNDER, SPRECKELS, *B.* **52**, 310); mit 1 Mol Natriumäthylat

in absol. Alkohol entsteht Tetramethylammoniumäthylat (s. u.) (MEISENHEIMER, *A.* **397**, 295). Gibt mit einer äther. Lösung von Triphenylmethyl-natrium Triphenylmethyl-tetramethylammonium $(C_6H_5)_3C\cdot N(CH_3)_4$ (Syst. No. 487a) (SCHLENK, HOLTZ, *B.* **49**, 604); reagiert analog mit Benzylnatrium (SCH., H., *B.* **50**, 274). Mit Diphenylaminkalium bezw. Di-p-tolyl-aminkalium entstehen die Verbindungen $(CH_3)_4N\cdot N(C_6H_5)_2$ (Syst. No. 1601) bezw. $(CH_3)_4N\cdot N(C_6H_4\cdot CH_3)_2$ (Syst. No. 1685) (SCH., H., *B.* **50**, 276). — Physiologische Wirkung: BOEHM, *Ar. Pth.* **63**, 224; P. TRENDELENBURG in A. HEFFTER, Handbuch der experimentellen Pharmakologie Bd. I [Berlin 1923], S. 527.

Tetramethylammoniumäthylat $(CH_3)_4N\cdot O\cdot C_2H_5$. *B.* Aus Tetramethylammoniumchlorid und 1 Mol Natriumäthylat in absol. Alkohol (MEISENHEIMER, *A.* **397**, 295). Farblose, sehr hygroskopische Krystallmasse mit 1 Mol $C_2H_5\cdot OH$.

Salze des Tetramethylammoniumhydroxyds. $C_4H_{12}N\cdot Cl$. Leitvermögen und Viscosität der Lösungen in Formamid: DAVIS, PUTNAM, JONES, *C.* **1916** I, 877. Dissoziationsdruck zwischen 186,6° und 231,5°: SMITH, CALVERT, *Am. Soc.* **36**, 1376. — $C_4H_{12}N\cdot Br$. Bei 60° enthalten 100 cm³ der gesättigten Lösung in Urethan 0,221 g (STUCKGOLD, *J. Chim. phys.* **15**, 505). Elektrische Leitfähigkeit in Urethan bei 60°: ST. — $C_4H_{12}N\cdot I$. Röntgenogramm: VEGARD, *C.* **1917** II, 796. Dissoziationsdruck zwischen 242,6° und 306,2°: SM.,C., *Am. Soc.* **36**, 1376. Schwer löslich in Wasser, Aceton und Chloroform; 1 g löst sich in 1060 g heißem Alkohol (WILLSTÄTTER, UTZINGER, *A.* **382**, 150). Löslichkeit in Wasser, Methanol, Alkohol und anderen organischen Flüssigkeiten bei 25°: WALDEN, *C.* **1913** II, 209. Bei 60° enthalten 100 cm³ der gesättigten Lösung in Urethan 0,45 g (ST., *J. Chim. phys.* **15**, 505). Löslichkeit in wäßr. Kalilauge und Ammoniak bei 25°: HILL, *Am. Soc.* **32**, 1190; **39**, 221. Gefrierpunkte von Lösungen in Phenol: HARTUNG, *Ph. Ch.* **77**, 83. Dampfdrucke von Lösungen in Methanol: TOWER, GERMANN, *Am. Soc.* **36**, 2454. Viscosität und elektrische Leitfähigkeit der Lösungen in Formamid: DAVIS, PUTNAM, JONES, *C.* **1916** I, 877; Leitfähigkeit in Wasser bei 25°: HILL, *Am. Soc.* **32**, 1190; in flüssigem SO_2 zwischen —33,5° und +10°: FRANKLIN, *J. phys. Chem.* **15**, 686. Elektrische Leitfähigkeit gesättigter Lösungen in Wasser, Methanol, Alkohol und anderen organischen Flüssigkeiten bei 25°: WALDEN, *C.* **1913** II, 209, 331. — $C_4H_{12}N\cdot N_3$. Ziemlich beständige tetragonale Krystalle (FRIEDLANDER, *Am. Soc.* **40**, 1945). Durch Schlag, Reibung oder Erhitzen tritt keine Explosion ein; bei 125° beginnt Zersetzung. Bei 20° löst 1 cm³ Wasser 0,5 g, Alkohol 0,05 g, Methanol 0,02 g, Benzol 0,004 g, Chloroform 0,001 g, Äther 0,0005 g. — $C_4H_{12}N\cdot ClO_3$. Krystalle (DATTA, CHOUDHURY, *Am. Soc.* **38**, 1084). Leicht löslich in Alkohol und Wasser. Bei 230° tritt Explosion ein. Entzündet sich bei Berührung mit einer Flamme oder konz. Schwefelsäure. — $C_4H_{12}N\cdot ClO_4$. 100 Tle. Alkohol lösen 0,04 Tle. (MILBAUER, *J. pr.* **87**, 398); 100 g Wasser lösen bei 12° 0,341, bei 19° 1,008, bei 25° 1,554 g (HOFMANN, ROTH, HÖBOLD, METZLER, *B.* **43**, 2626; HO., HÖ., QUOOS, *A.* **386**, 311). Verpufft beim Erhitzen (MI.); zersetzt sich oberhalb 300° (HO., R., HÖ., M.). — $(C_4H_{12}N)_2S_2O_6$. Leicht zerfließende Krystalle (MI.). Schmeckt bitter. Sehr leicht löslich in Wasser. Zersetzt sich beim Schmelzen unter Bildung von SO_2 und Tetramethylammoniumsulfat. — $C_4H_{12}N\cdot MnO_4$. Zersetzt sich an feuchter Luft (MI.). Explodiert beim Erhitzen. — Hyponitrit $C_4H_{12}N\cdot NO$. Krystalle. F: 55—60°; bei 75—80° beginnt Gasentwicklung (RÂY, SEN, *Soc.* **99**, 1466). Zerfällt oberhalb 80° in Trimethylamin, Tetramethylammoniumnitrat, Dimethyläther, N_2O und Stickstoff. — Nitrit. Elektrische Leitfähigkeit in Wasser bei 20°: RÂY, DHAR, *Soc.* **103**, 14. — $C_4H_{12}N\cdot NO_3$. Schmilzt oberhalb 200° (WALDEN, *C.* **1914** I, 1800), oberhalb 300° (VORLÄNDER, *B.* **52**, 271). Elektrische Leitfähigkeit in Acetonitril, Methanol, Nitromethan und Cyanessigsäureäthylester: W., *C.* **1913** II, 331. — $C_4H_{12}N\cdot NO_3+HNO_3$. *B.* Beim Abkühlen der konz. Lösung des Mononitrats in überschüssiger heißer Salpetersäure (VORLÄNDER, *B.* **52**, 271). Krystalle. Schmilzt nach dem Trocknen über konz. Schwefelsäure bei ca. 126° unter Abgabe von 1 Mol HNO_3. Die wäßr. Lösung reagiert sauer. Verliert allmählich Salpetersäure bei längerem Aufbewahren über konz. Schwefelsäure. Beim Umkrystallisieren aus Alkohol oder beim Ausfällen aus der Eisessig-Lösung mit Äther entsteht das Mononitrat. — $(C_4H_{12}N)_2B_4O_7+5H_2O$ (?). Krystalle (aus Wasser) (MILBAUER, *J. pr.* [2] **87**, 402).

$C_4H_{12}N\cdot Br+2CuBr$. Weißer Niederschlag (DATTA, SEN, *Am. Soc.* **39**, 758). — $C_4H_{12}N\cdot I+2AgI$. Gelblicher Niederschlag. Wird durch siedende verdünnte Salpetersäure zersetzt (DATTA, GHOSH, *Am. Soc.* **36**, 1021). — $C_4H_{12}N\cdot Br+AuBr_3$. Cochenillerote Prismen (GUTBIER, HUBER, *Z. anorg. Ch.* **85**, 364). Sehr wenig löslich in Wasser. — $4C_4H_{12}N\cdot I+AuI_3$. Schwarzer Niederschlag. Schwer löslich in Wasser (GUPTA, *Am. Soc.* **36**, 749). — $(C_4H_{12}N)_2SO_3+3ZnSO_3$. *B.* Entsteht, wenn man Tetramethylammoniumjodid in flüssigem SO_2 mit Zinkanode elektrolysiert und Kathoden- und Anodenflüssigkeit mischt (BAGSTER, STEELE, *Chem. N.* **105**, 160). Gelber Niederschlag. — $2C_4H_{12}N\cdot I+CdI_2$. Weißes Pulver. Löslich in Wasser (DATTA, *Am. Soc.* **35**, 949). — $2C_4H_{12}N\cdot I+HgI_2$. Gelblichweiß (D., *Am. Soc.* **35**, 953). — $2C_4H_{12}N\cdot I+3HgI_2$. Hellgelb (D.). — Tetramethylammoniummercurinitrit. Leitfähigkeit in wäßr. Lösung bei 30°: RÂY, DHAR, *Soc.* **103**, 17. — $2C_4H_{12}N\cdot Cl+SnCl_4$. Ist bei tiefen Temperaturen pseudoregulär, bei Zimmertemperatur regulär-hexakisoktaedrisch (RIES,

Z. Kr. **49**, 522). D^{17}: 1,508 (R.). Die wäßr. Lösung wird beim Kochen zersetzt (MILBAUER, *J. pr.* [2] **87**, 401). — $2C_4H_{12}N\cdot Br + SnBr_4$. Ist bei tiefen Temperaturen pseudo-regulär, bei Zimmertemperatur regulär-hexakisoktaedrisch (RIES, *Z. Kr.* **49**, 522). D^{17}: 2,147 (R.). Wird von Wasser leicht hydrolysiert (MI.). — $2C_4H_{12}N\cdot Cl + PbCl_4$. Hellgelbes Pulver. Sehr wenig löslich in Salzsäure (GUTBIER, WISSMÜLLER, *J. pr.* [2] **90**, 501). — $3C_4H_{12}N\cdot Br + 2PbBr_2$. Weißer Niederschlag (DATTA, SEN, *Am. Soc.* **39**, 753). — $2C_4H_{12}N\cdot Br + BiBr_3$. Hellgelber Niederschlag. Wird beim Erhitzen tiefer gelb, ohne zu schmelzen (D., S., *Am. Soc.* **39**, 756). — $2C_4H_{12}N\cdot Br + SeBr_4$. Dunkelrote Krystalle (G., ENGEROFF, *Z. anorg. Ch.* **89**, 309). Die wäßr. Lösung ist farblos. — $2C_4H_{12}N\cdot Cl + TeCl_4$. Gelbe Kuboktaeder (G., FLURY, *Z. anorg. Ch.* **86**, 172). — $2C_4H_{12}N\cdot Br + TeBr_4$. Orangefarbene reguläre Krystalle (G., FL., *Z. anorg. Ch.* **86**, 181). — $[C_4H_{12}N]_4[Fe(CN)_6] + 3Hg(CN)_2$. Krystalle (STRÖMHOLM, *Z. anorg. Ch.* **84**, 211). — $2C_4H_{12}N\cdot Cl + RuCl_3$. Schwarze Kryställchen (aus verd. Salzsäure). Ziemlich schwer löslich (G., KRAUSS, *J. pr.* [2] **91**, 108). — $2C_4H_{12}N\cdot Cl + RuCl_4$. Schwarze Kryställchen (G., KR., *J. pr.* [2] **91**, 114). — $3C_4H_{12}N\cdot Cl + 2RhCl_3$. Braune Täfelchen (aus Wasser). Ziemlich leicht löslich in Wasser mit purpurroter Farbe, praktisch unlöslich in Alkohol (v. FRAENKEL, *M.* **35**, 130). — $2C_4H_{12}N\cdot Cl + PdCl_2$. Pleochroitische (gelbbraun und rosenrot) Krystalle (G., FELLNER, *Z. anorg. Ch.* **95**, 136). — $2C_4H_{12}N\cdot Cl + PdCl_4$. Dunkelrote Nadeln (G., F., *Z. anorg. Ch.* **95**, 147). — $2C_4H_{12}N\cdot Br + PdBr_2$. Rotbraunes Krystallpulver (G., F., *Z. anorg. Ch.* **95**, 150). — $2C_4H_{12}N\cdot Br + PdBr_4$. Dunkelgrüne Nadeln (G., F., *Z. anorg. Ch.* **95**, 156). — $2C_4H_{12}N\cdot Cl + OsCl_4$. Rotgelbe Oktaeder (aus verd. Salzsäure) (G., MEHLER, *Z. anorg. Ch.* **89**, 334). — $2C_4H_{12}N\cdot Br + OsBr_4$. Dunkelrotbraune Oktaeder (G., M., *Z. anorg. Ch.* **89**, 316). — $2C_4H_{12}N\cdot Cl + IrCl_4$. Dunkelrote bis dunkelbraune Nädelchen (G., OTTENSTEIN, *Z. anorg. Ch.* **89**, 345). Schwer löslich in Wasser, praktisch unlöslich in Alkohol (v. FR., *M.* **35**, 125). — $2C_4H_{12}N\cdot Cl + PtCl_4$. Ist unterhalb —58° pseudo-regulär, oberhalb dieser Temperatur regulär-hexakisoktaedrisch (RIES, *Z. Kr.* **49**, 521). F: 278° (Zers.). D^{16}: 1,811. — $2C_4H_{12}N\cdot Br + PtBr_4$. Ist bei tiefen Temperaturen pseudo-regulär, bei Zimmertemperatur regulär-hexakisoktaedrisch (R., *Z. Kr.* **49**, 522). D^{18}: 2,402 (RIES; vgl. a. GUTBIER, RAUSCH, *J. pr.* [2] **88**, 413). — $2C_4H_{12}N\cdot I + PtI_4$. Schwarzer Niederschlag. Schwer löslich in Wasser mit weinroter Farbe (DATTA, *Soc.* **103**, 429).

Stearat. Über das Auftreten einer flüssig-krystallinen Phase vgl. VORLÄNDER, *B.* **43**, 3123. — Rhodanid $C_4H_{12}N\cdot SCN$. Nadeln. Sehr leicht löslich in Wasser, leicht in Alkohol (MILBAUER, *J. pr.* [2] **87**, 400). Elektrische Leitfähigkeit in Methanol, Aceton, Acetonitril und Cyanessigsäureäthylester: WALDEN, *C.* **1913** II, 331.

b) *Kuppelungsprodukte aus Methylamin und Oxoverbindungen.*

Oxymethyl-dimethylamin, Dimethylaminomethanol, Dimethylaminomethylalkohol $C_3H_9ON = (CH_3)_2N\cdot CH_2\cdot OH$ *(S. 54)*. *B.* Man versetzt die aus Trimethylamin und Chlor erhältliche Additionsverbindung mit K_2CO_3-Lösung (BAYER & Co., D. R. P. 266866; *C.* **1913** II, 1832; *Frdl.* **11**, 113) oder behandelt das Produkt der Einw. von Chlor oder NaOCl auf eine wäßr. Lösung von Trimethylamin oder Trimethylaminhydrochlorid mit Alkali oder besser erst mit $NaHSO_3$ und dann mit Alkali (B. & Co., D. R. P. 268012, 269430; *C.* **1914** I, 202, 509; *Frdl.* **11**, 114). — Gibt mit Äthylenchlorhydrin N.N-Dimethyl-oxazolidinium-hydroxyd (EWINS, *Biochem. J.* **8**, 370). Mit Aceton und verd. Natronlauge entsteht 4-Dimethylamino-butanon-(2) und N-Tetramethyl-β-acetyl-trimethylendiamin; analog entsteht mit Methyläthylketon 1-Dimethylamino-2-methyl-butanon-(3) und N-Tetramethyl-β-methyl-β-acetyl-trimethylendiamin (B. & Co., D. R. P. 254714, 267347; *C.* **1913** I, 352; II, 2068; *Frdl.* **11**, 783, 788).

Bis-dimethylamino-methan, Tetramethyldiaminomethan, N.N.N'.N'-Tetramethyl-methylendiamin $C_5H_{14}N_2 = (CH_3)_2N\cdot CH_2\cdot N(CH_3)_2$ *(S. 54)*. *B.* Bei Einwirkung von fein verteiltem Silber auf Dimethylchloramin (KAHN, Dissert. [München 1904], S. 90). Reagiert mit Aceton und mit Methyläthylketon wie Dimethylaminomethanol (s. o.).

Trimethyl-methoxymethyl-ammoniumhydroxyd, Formocholinmethyläther $C_5H_{15}O_2N = (CH_3)_3N(OH)\cdot CH_2\cdot O\cdot CH_3$ *(S. 54)*. *B.* Das Jodid entsteht aus Trimethylamin in Alkohol und Joddimethyläther in Äther unter Eiskühlung (EWINS, *Biochem. J.* **8**, 371). — $C_5H_{14}ON\cdot I$. Hygroskopische Platten (aus Alkohol + Äther). F: 84°. — $C_5H_{14}ON\cdot Cl + AuCl_3$. Goldgelbe Nadeln (aus Wasser). F: 135—136°. Ziemlich löslich in heißem Wasser. — $2C_5H_{14}ON\cdot Cl + PtCl_4$. Orangerote Prismen. F: 234° (Zers.). Schwer löslich in kaltem, leicht in heißem Wasser.

Trimethyl-äthoxymethyl-ammoniumhydroxyd, Formocholinäthyläther $C_6H_{17}O_2N = (CH_3)_3N(OH)\cdot CH_2\cdot O\cdot C_2H_5$ *(S. 55)*. *B.* Das Jodid entsteht aus Jodmethyl-äthyl-äther und Trimethylamin (EWINS, *Biochem. J.* **8**, 371). — $C_6H_{16}ON\cdot I$. Plättchen. F: 94°. Zerfließlich. — $C_6H_{16}ON\cdot Cl + AuCl_3$. Goldgelbe Plättchen. F: 138—139°. — $2C_6H_{16}ON\cdot Cl + PtCl_4$. Orangerote Krystalle (aus heißem Wasser). F: 241—242°. Schwer löslich in kaltem Wasser, unlöslich in Alkohol.

Trimethyl-propyloxymethyl-ammoniumhydroxyd, Formocholinpropyläther $C_7H_{19}O_2N = (CH_3)_3N(OH)\cdot CH_2\cdot O\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_3$. *B.* Analog dem Methyläther (EWINS, *Biochem. J.* **8**, 372). — $C_7H_{18}ON\cdot I$. Nadeln (aus Alkohol + Äther). F: 108°. — $C_7H_{18}ON\cdot Cl + AuCl_3$. Goldgelbe Blätter (aus heißem Wasser). F: 114°. Schwer löslich in heißem Wasser. — $2C_7H_{18}ON\cdot Cl + PtCl_4$. Orangerote Nadeln (aus Wasser). F: 236—237°. Leicht löslich in heißem, schwer in kaltem Wasser, unlöslich in Alkohol.

Trimethyl-butyloxymethyl-ammoniumhydroxyd, Formocholinbutyläther $C_8H_{21}O_2N = (CH_3)_3N(OH)\cdot CH_2\cdot O\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_3$. *B.* Analog dem Methyläther (EWINS, *Biochem. J.* **8**, 372). — $C_8H_{20}ON\cdot I$. Platten. F: 98°. — $C_8H_{20}ON\cdot Cl + AuCl_3$. Goldgelbe Blättchen (aus heißem Wasser). F: 81°. Ziemlich löslich in heißem Wasser. — $2C_8H_{20}ON\cdot Cl + PtCl_4$. Orangerote Krystalle (aus heißem Wasser). F: 243—244°. Unlöslich in Alkohol.

Trimethyl-jodmethyl-ammoniumhydroxyd $C_4H_{12}ONI = (CH_3)_3N(CH_2I)\cdot OH$ *(S. 55)*. Das Jodid gibt mit Zink und verd. Essigsäure Tetramethylammoniumjodid (VALEUR, LUCE, *C. r.* **166**, 394; *Bl.* [4] **23**, 200). — $C_4H_{11}IN\cdot ClO_4$. Rhombische oder monokline Krystalle (HOFMANN, HÖBOLD, QUOOS, *A.* **386**, 312). F: 184° (Zers.). 100 g Wasser lösen bei 15° ca. 3 g.

Trimethyl-[α.β-dibrom-äthyl]-ammoniumhydroxyd, Neurindibromid $C_5H_{13}ONBr_2 = (CH_3)_3N(OH)\cdot CHBr\cdot CH_2Br$ *(S. 56)*. $C_5H_{12}Br_2N\cdot ClO_4$. Platten (aus Wasser). 100 Tle. Wasser lösen bei 15° 2,2 Tle. (HOFMANN, HÖBOLD, *B.* **44**, 1770).

Methylisocyanid, Methylcarbylamin, Acetoisonitril $C_2H_3N = CH_3\cdot N\!:\!C\!<$ *(S. 56)*. Methylisocyanid hat im ersten Augenblick auch in reinem Zustand einen üblen Geruch (KAUFFMANN, VORLÄNDER, *B.* **43**, 2739). Absorption ultravioletter Strahlen in alkoh. Lösung: BIELECKI, HENRI, *C. r.* **156**, 1861. — Liefert mit ätherischer N_3H-Lösung 1-Methyl-tetrazol (OLIVERI-MANDALÀ, *R. A. L.* [5] **19** I, 229).

Additionelle Verbindungen. Zur Konstitution der Verbindungen von HARTLEY vgl. HARTLEY, *Soc.* **99**, 1553.

Verbindung $C_2H_3NIAg = CH_3\cdot NC + AgI(?)$. *B.* Aus AgCN und CH_3I bei 40° in 5 Tagen (HARTLEY, *Soc.* **109**, 1299). Nadeln, die an der Luft und im Vakuum leicht gelb werden. Zerfällt beim Erhitzen auf 100—160° größtenteils in AgI und Methylisocyanid. — Verbindung $C_3H_3N_2IAg_2 = CH_3\cdot NC + AgCN + AgI(?)$. *B.* Aus AgCN und CH_3I bei gewöhnlicher Temperatur in 7 Tagen (H., *Soc.* **109**, 1298). Nadeln, die im Vakuum über H_2SO_4 gelb werden. Zersetzt sich bei 100—150° zu AgI und Methylisocyanid. Beim Kochen mit Wasser fällt AgI aus, die zurückbleibende Lösung gibt beim langsamem Eindampfen AgCN und Methylisocyanid. — $2CH_3\cdot NC + HgI_2$ (?). *B.* Aus $Hg(CN)_2$ und CH_3I bei 95° oder aus Methylisocyanid und HgI_2 bei 100° (H., *Soc.* **109**, 1299; vgl. CALMELS, *C. r.* **99**, 239). Schwarze amorphe Masse. Sehr leicht löslich in Aceton, schwer in anderen Flüssigkeiten. Beim Erwärmen mit verd. Salpetersäure scheidet sich HgI_2 ab.

Saures Hexamethylferrocyansulfat $C_{12}H_{20}O_8N_6S_2Fe = 4CH_3\cdot NC + Fe(CN)_2 + 2CH_3\cdot HSO_4(?)$. *B.* Wurde ebenso wie die folgenden Verbindungen aus $K_4[Fe(CN)_6]$ und Dimethylsulfat erhalten (HARTLEY, *Soc.* **97**, 1067). Krystalle (aus heißem Methanol). Zersetzt sich gegen 220°; sehr leicht löslich in Wasser, schwer in Methanol, fast unlöslich in Alkohol und anderen organischen Lösungsmitteln (H., *Soc.* **97**, 1069). Beim Erhitzen mit konz. Schwefelsäure wird der gesamte Stickstoff als Methylamin abgespalten; beim Kochen mit wäßr. Natronlauge entstehen Methylamin und Methylisocyanid (H., *Soc.* **99**, 1552). Einw. von $Ba(OH)_2$ s. u. — Dimethylsulfat-Verbindung des sauren Hexamethylferrocyansulfats $C_{16}H_{32}O_{16}N_6S_4Fe = 4CH_3\cdot NC + Fe(CN)_2 + 2(CH_3)_2SO_4 + 2CH_3\cdot HSO_4$. Krystallinisch. Leicht löslich in Wasser, Methanol und Alkohol; unlöslich in anderen organischen Lösungsmitteln (H., *Soc.* **97**, 1069). Geht leicht in saures Hexamethylferrocyansulfat über. — Hexamethylferrocyanmethylsulfat $C_{14}H_{24}O_8N_6S_2Fe = 4CH_3\cdot NC + Fe(CN)_2 + 2(CH_3)_2SO_4$. Hygroskopische Krystalle (aus Alkohol) (H., *Soc.* **97**, 1726). — Neutrales Hexamethylferrocyansulfat $C_{12}H_{18}O_4N_6SFe = 4CH_3\cdot NC + Fe(CN)_2 + (CH_3)_2SO_4$. *B.* Aus dem sauren Hexamethylferrocyansulfat bei Neutralisation mit $Ba(OH)_2$ (H., *Soc.* **97**, 1728). Würfel mit ca. 1 Mol Alkohol (aus Alkohol). Ist sehr hygroskopisch und sehr unbeständig. — Chloroplatinat $C_{12}H_{18}N_6Cl_6FePt = 4CH_3\cdot NC + Fe(CN)_2 + 2CH_3Cl + PtCl_4$. *B.* Aus allen vorhergehenden Hexamethylferrocyansulfaten mit H_2PtCl_6 (H., *Soc.* **97**, 1071, 1727, 1729). Krystalle (aus Wasser). — Hexamethylferrocyanchlorid $C_{12}H_{18}N_6Cl_2Fe = 4CH_3\cdot NC + Fe(CN)_2 + 2CH_3Cl$. *B.* Aus dem sauren Hexamethylferrocyansulfat durch Neutralisieren mit $Ba(OH)_2$ und Zusatz von $BaCl_2$ (H., *Soc.* **97**, 1729). Krystalliner Niederschlag (aus Alkohol und Äther). — α-Tetramethylferrocyanid $C_{10}H_{12}N_6Fe = 4CH_3\cdot NC + Fe(CN)_2$. *B.* Neben der β-Form durch Erhitzen von Hexamethylferrocyanchlorid auf 140° (H., *Soc.* **97**, 1729); scheidet sich aus der Lösung eines Gemisches von α- und β-Tetramethylferrocyanid in Chloroform zuerst ab, beim weiteren Eindampfen der Chloroform-Lösung erhält man in bedeutend geringerer Menge die β-Verbindung (H., *Soc.* **103**, 1197). Krystalle mit $2H_2O$ (aus Wasser) oder gelbe Tafeln (aus Chloroform) mit Krystallchloroform, das an der Luft schnell abgegeben wird; leicht löslich in Wasser, Methanol, Alkohol, Chloroform, unlöslich

in anderen organischen Flüssigkeiten (H., *Soc.* **103**, 1198). Osmotischer Druck in Wasser: BERKELEY, H., *C.* **1916** II, 712; H., *Soc.* **103**, 1200. Die wäßr. Lösung wird durch $FeCl_3$ rot gefärbt; mit $AgNO_3$ entsteht eine Verbindung $4CH_3 \cdot NC + Fe(CN)_2 + AgNO_3$; beim Erhitzen mit CH_3I auf 98° entsteht eine Verbindung $4CH_3 \cdot NC + Fe(CN)_2 + 2CH_3I$ (H., *Soc.* **103**, 1198, 1199). Beim Erhitzen mit konz. Schwefelsäure entstehen NH_3 und Methylamin (H., *Soc.* **99**, 1551). — β-Tetramethylferrocyanid $C_{10}H_{12}N_6Fe = 4CH_3 \cdot NC + Fe(CN)_2$. *B.* S. bei der α-Verbindung (H., *Soc.* **103**, 1199). Gelbe Nadeln mit $6H_2O$ (aus Wasser). Löslich in Wasser, Methanol, unlöslich in Alkohol, Chloroform und anderen Flüssigkeiten (H., *Soc.* **103**, 1199). Osmotischer Druck in Wasser: BERKELEY, H., *C.* **1916** II, 712; H., *Soc.* **103**, 1200. $FeCl_3$ färbt die wäßr. Lösung rot. Bildet, im Gegensatz zur α-Form, mit HNO_3 ein sehr wenig lösliches Nitrat, reagiert nicht mit Methyljodid; mit $AgNO_3$ entsteht die Verbindung $4CH_3 \cdot NC + Fe(CN)_2 + AgNO_3$ (H., *Soc.* **103**, 1199). Gibt mit HgI_2 und CH_3I bei 100° gelbe Krystalle (H., *Soc.* **109**, 1305). — Hexamethylferrocyanperjodid $C_{12}H_{18}N_6I_6Fe = 4CH_3 \cdot NC + Fe(CN)_2 + 2CH_3I + 4I(?)$. *B.* Aus Tetramethylferrocyanid, Jod und CH_3I bei 105° oder (neben einer Verbindung $4CH_3 \cdot NC + Fe(CN)_2 + 2CH_3I + 4AgI$?) aus Silberferricyanid und CH_3I bei 95° (H., *Soc.* **101**, 707, 709). Dunkelbraune Tafeln und Nadeln. Schwer löslich in Alkohol und Chloroform, sehr leicht in heißem Aceton, unlöslich in Wasser.

α-Trimethylkobalticyanid $C_9H_9N_6Co = 3CH_3 \cdot NC + Co(CN)_3$. *B.* Man erhitzt Silberkobalticyanid 8 Tage mit überschüssigem CH_3I; aus dem erhaltenen Rohprodukt zieht man mit siedendem Alkohol die β-Form, dann mit siedendem Wasser die α-Form aus (HARTLEY, *Soc.* **105**, 521). Faserige Krystalle (aus Wasser). Zersetzt sich oberhalb 100°, ohne zu schmelzen. 5 cm³ Wasser lösen bei 7,5° ca. 0,008 g, 50 cm³ siedender Alkohol lösen ca. 0,02 g; unlöslich in Chloroform, Aceton, Benzol. Über additionelle Verbindungen mit Silbersalzen vgl. H. — β-Trimethylkobalticyanid $C_9H_9N_6Co = 3CH_3 \cdot NC + Co(CN)_3$. *B.* Siehe bei der α-Verbindung (H., *Soc.* **105**, 522). Nadeln (aus Propylalkohol). 5 cm³ Wasser lösen bei 7,5° ca. 0,022 g, 50 cm³ siedender Alkohol lösen ca. 0,7 g; unlöslich in organischen Flüssigkeiten. Additionelle Verbindungen mit Silbersalzen: H.

$[Pt(CH_3 \cdot NC)_4][PtCl_4]$. *B.* Aus Methylisocyanid und K_2PtCl_4 oder $(NH_4)_2PtCl_4$ in der Kälte (TSCHUGAJEW, TEEARU, *B.* **47**, 570; vgl. a. TSCH., *C. r.* **159**, 189). Fleischrote Täfelchen (aus Wasser). Ziemlich leicht löslich in Wasser, sehr wenig in Alkohol. Geht beim Erhitzen auf 140—145° im Rohr oder durch Kochen mit Chloroform oder durch längeres Aufbewahren in der Mutterlauge in die Verbindung $[Pt(CH_3 \cdot NC)_2Cl_2]$ (s. u.) über. Aus der wäßr. Lösung fällt Natriumpikrat die Verbindung $[Pt(CH_3 \cdot NC)_4][O \cdot C_6H_2(NO_2)_3]_2$ (Syst. No. 523). — $[Pt(CH_3 \cdot NC)_2Cl_2]$. Zur Formulierung vgl. TSCH., T., *B.* **47**, 2646. Farblose Prismen (aus Chloroform). F: 233° (Zers.) (TSCH., T.). Schwer löslich in Wasser, ziemlich schwer in heißem Alkohol und Chloroform. Natriumpikrat wirkt nicht ein. Löst sich beim Schütteln mit überschüssigem Methylcarbylamin und Wasser farblos auf unter Bildung des Ions $[Pt(CH_3 \cdot NC)_4]$. — $[Pt(CH_3 \cdot NC)_2(CN)_2]$. *B.* Aus Methylisocyanid mit einer Lösung von K_2PtCl_4 und KCN oder aus $Ag_2[Pt(CN)_4]$ und CH_3I in Äther bei 120—130° (TSCH., T., *B.* **47**, 2646). Nädelchen (aus Wasser oder Alkohol). Fluoresciert im ultravioletten Licht. Schwer löslich in Wasser; bei 25° lösen 100 g Chloroform 0,0063 g, 100 g Methanol 0,26 g.

c) *Methylaminderivate von Monocarbonsäuren und Dicarbonsäuren.*

Essigsäure-methylamid, N-Methyl-acetamid, Acetylmethylamin $C_3H_7ON = CH_3 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3$ *(S. 58)*. Dichte und Viscosität von Lösungen in Pyridin: DUNSTAN, MUSSELL, *Soc.* **97**, 1939. — Gibt beim Kochen mit Acetanhydrid Diacetylmethylamin (FRANCHIMONT, DUBSKY, *R.* **30**, 184).

Chloressigsäure-methylamid $C_3H_6ONCl = CH_3 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_2Cl$. *B.* Aus Methylamin und Chloracetylchlorid in alkal. Lösung (JACOBS, HEIDELBERGER, *J. biol. Chem.* **21**, 147; J., H., ROLF, *Am. Soc.* **41**, 472). — Nadeln (aus Äther). F: 45—46° (korr.). Kp_{22}: 112—113°. Leicht löslich in Wasser und organischen Lösungsmitteln.

Thioessigsäure-methylamid $C_3H_7NS = CH_3 \cdot NH \cdot CS \cdot CH_3$. Vgl. darüber DELÉPINE, *C. r.* **153**, 282; *Bl.* [4] **9**, 906.

Chloressigsäure-dimethylamid $C_4H_8ONCl = (CH_3)_2N \cdot CO \cdot CH_2Cl$. *B.* Aus Dimethylamin und Chloracetylchlorid in alkal. Lösung (JACOBS, HEIDELBERGER, *J. biol. Chem.* **21**, 148). — F: 15,5° (korr.). Kp_{11}: 98,5—99,5° (korr.). Mit Wasser und Alkohol in allen Verhältnissen mischbar. — Reizt die Haut stark.

Thioessigsäure-dimethylamid $C_4H_9NS = (CH_3)_2N \cdot CS \cdot CH_3$. Vgl. darüber DELÉPINE, *C. r.* **153**, 282; *Bl.* [4] **9**, 907.

N-Methyl-diacetamid, Diacetylmethylamin $C_5H_9O_2N = CH_3 \cdot N(CO \cdot CH_3)_2$ *(S. 59)*. *B.* Beim Kochen von N-Methyl-acetamid mit Acetanhydrid (FRANCHIMONT, DUBSKY, *R.* **30**, 184).

Thiopropionsäure-dimethylamid $C_5H_{11}NS = (CH_3)_2N\cdot CS\cdot CH_2\cdot CH_3$. D_4^{19}: 0,9969; n_D^{19}: 1,5533 (DELÉPINE, *A. ch.* [8] **25**, 561).

Isobuttersäure-methylamid, Isobutyrylmethylamin $C_5H_{11}ON = CH_3\cdot NH\cdot CO\cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Aus Isobutyrylchlorid und Methylamin in kaltem Äther (FRANCHIMONT, *C.* **1913** II, 1960; **1914** I, 459). — F: 20°. Kp_{17}: 110°. D^{16}: 0,9089.

α-Brom-isovaleriansäure-methylamid $C_6H_{12}ONBr = CH_3\cdot NH\cdot CO\cdot CHBr\cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Aus α-Brom-isovalerylbromid und Methylamin in Wasser (LIEBRECHT, D. R. P. 261877; *C.* **1913** II, 395; *Frdl.* **11**, 939). — Nadeln (aus 50%igem Methanol). F: 103°. Leicht löslich in Äther, Alkohol und Aceton, schwer in Wasser.

Oxalsäure-amid-methylamid, Methyloxamid $C_3H_6O_2N_2 = CH_3\cdot NH\cdot CO\cdot CO\cdot NH_2$ *(S. 60)*. Unlöslich in Benzol (DUBSKY, BLUMER, *B.* **52**, 217). — Gibt mit Oxalylchlorid auf dem Wasserbade 2.3.5.6-Tetraoxo-1-methyl-piperazin (D., B., *B.* **52**, 216).

Oxalsäure-bis-methylamid, N.N'-Dimethyl-oxamid $C_4H_8O_2N_2 = CH_3\cdot NH\cdot CO\cdot CO\cdot NH\cdot CH_3$ *(S. 61)*. *B.* Bei der Oxydation von 1.3.7-Trimethyl-harnsäure mit PbO_2 (BILTZ, *B.* **44**, 300). — F: 217° (BI.). Magnetische Susceptibilität: PASCAL, *Bl.* [4] **11**, 114; *A. ch.* [8] **25**, 354. — Liefert mit Oxalylchlorid in Benzol 2.3.5.6-Tetraoxo-1.4-dimethyl-piperazin (BORNWATER, *R.* **31**, 130).

Oxalsäure-amid-dimethylamid, N.N-Dimethyl-oxamid $C_4H_8O_2N_2 = (CH_3)_2N\cdot CO\cdot CO\cdot NH_2$ *(S. 61)*. Gibt bei der Destillation mit P_2O_5 Oxalsäure-dimethylamid-nitril (ATKINSON, *Soc.* **105**, 1292).

Oxalsäure - dimethylamid - nitril, N.N - Dimethyl - oxamidsäurenitril, Cyanameisensäure-dimethylamid $C_4H_6ON_2 = (CH_3)_2N\cdot CO\cdot CN$. *B.* Aus N.N-Dimethyl-oxamid durch Destillation mit P_2O_5 (ATKINSON, *Soc.* **105**, 1292). — Angenehm riechende Flüssigkeit. Kp: 202—203°. — Beim Sättigen der alkoh. Lösung mit NH_3 und H_2S entsteht N.N-Dimethyl-monothiooxamid.

Monothiooxalsäure - amid - dimethylamid, N.N - Dimethyl - monothiooxamid $C_4H_8ON_2S = (CH_3)_2N\cdot CO\cdot CS\cdot NH_2$. *B.* Aus Cyanameisensäure-dimethylamid beim Sättigen der alkoh. Lösung mit NH_3 und H_2S (ATKINSON, *Soc.* **105**, 1292). — Krystalle (aus Alkohol und Äther). F: 120—121°.

Bernsteinsäure-bis-methylamid, N.N'-Dimethyl-succinamid $C_6H_{12}O_2N_2 = CH_3\cdot NH\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH\cdot CH_3$ *(S. 62)*. *B.* Neben anderen Produkten aus Bernsteinsäuredichlorid und konz. wäßr. Methylaminlösung (MORRELL, *Soc.* **105**, 1738). Aus Bernsteinsäuredimethylester und 33%iger wäßr. Methylaminlösung bei 70°; Ausbeute 62—67% der Theorie (BACKER, *Soc.* **101**, 596). — Liefert in Eisessiglösung mit Stickoxyden N.N'-Dinitroso-N.N'-dimethyl-succinamid (S. 341) (B.).

[γ-Chlor-propyl]-malonsäure-bis-methylamid $C_8H_{15}O_2N_2Cl = CH_2Cl\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH(CO\cdot NH\cdot CH_3)_2$. *B.* Aus [γ-Chlor-propyl]-malonsäure-diäthylester und wäßr. Methylaminlösung bei gewöhnlicher Temperatur (E. FISCHER, BERGMANN, *A.* **398**, 122). — Blättchen oder Nadeln (aus Wasser). F: 158—162° (korr.). Leicht löslich in heißem Wasser, ziemlich leicht in Aceton, Chloroform und heißem Essigester, sehr wenig in Äther, unlöslich in Petroläther. — Einw. von Methylaminlösung bei 100°: F., B.

Diäthylmalonsäure-bis-methylamid $C_9H_{18}O_2N_2 = (C_2H_5)_2C(CO\cdot NH\cdot CH_3)_2$. *B.* Durch Einw. von Dimethylsulfat und Natronlauge auf Veronal (COHN, *P. C. H.* **53**, 30). — Prismen (aus Aceton). F: 149°. Leicht löslich in siedendem Aceton; löslich in ca. 5 Tln. Wasser bei 18°. Schmeckt bitter. Die Krystalle zeigen auf Wasser rotierende Bewegungen. — Gibt beim Kochen mit 25%iger Salzsäure Methylamin.

d) *Methylaminderivate der Kohlensäure.*

Kohlensäure-monomethylamid, Methylcarbamidsäure $C_2H_5O_2N = CH_3\cdot NH\cdot CO_2H$. — **Methylaminsalz** $CH_5N + C_2H_5O_2N$. *B.* Beim Zusammenleiten von CO_2 und trocknem Methylamingas unter Kühlung (FICHTER, BECKER, *B.* **44**, 3481). — Nach Methylamin riechende, zerfließliche Krystallmasse. F: 105°. Leicht löslich in Wasser und Alkohol. — Wird durch Wasser in CO_2 und Methylamin gespalten. Geht beim Erhitzen im Rohr auf 170° in symm. Dimethylharnstoff über.

Kohlensäure - methylester - methylamid, Methylcarbamidsäure - methylester $C_3H_7O_2N = CH_3\cdot NH\cdot CO_2\cdot CH_3$ *(S. 64)*. Über Bildung aus Thiokohlensäure-O.S-dimethylester und Methylamin vgl. DELÉPINE, SCHVING, *Bl.* [4] **7**, 897.

Kohlensäure - äthylester - methylamid, Methylcarbamidsäure - äthylester, N-Methyl-urethan $C_4H_9O_2N = CH_3\cdot NH\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ *(S. 64)*. *B.* Durch Einw. von Natriumäthylat in absol. Alkohol auf N-Brom-acetamid (MAUGUIN, *A. ch.* [8] **22**, 322). — Kp: 170°; Kp_{15}: 80°; D^{15}: 1,035; n_D^{15}: 1,421 (M.). — Gibt mit Oxalylchlorid in siedendem Benzol Oxalyl-bis-[N-methyl-urethan] (S. 337) (BORNWATER, *C.* **1911** II, 441; *R.* **31**, 123).

Kohlensäure-amid-methylamid, N-Methyl-harnstoff $C_2H_6ON_2 = CH_3 \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2$ *(S. 64)*. *B.* Aus Methylcarbamidsäureazid und alkoh. Ammoniak (OLIVERI-MANDALÀ, CALDERARO, *G.* **43** I, 540). In geringer Menge bei der Oxydation von 1.3.7-Trimethyl-harnsäure in wäßr. Suspension mit PbO_2 unter Durchleiten von CO_2 (BILTZ, *B.* **44**, 300). — Über Polymorphismus vgl. R. MÜLLER, *Ph. Ch.* **86**, 232; SCHAUM, SCHAELING, KLAUSING, *A.* **411**, 193. Thermische Analyse des Systems mit Phenol: KREMANN, *M.* **31**, 847. — Überführung in N-Nitroso-N-methyl-harnstoff unter verschiedenen Bedingungen: WERNER, *Soc.* **115**, 1095. Bei der Nitrierung von Methylharnstoff durch Eintragen des Nitrats in auf —15° abgekühlte konz. Schwefelsäure (BACKER, *C.* **1914** I, 1645; *R.* **34**, 192) oder durch Behandeln der Lösung in konz. Schwefelsäure mit Äthylnitrat (DEGNER, v. PECHMANN, *B.* **30**, 652) entstehen ca. 55% N'-Nitro-N-methyl-harnstoff und ca. 40% N-Nitro-N-methyl-harnstoff (BA.); letzterer zerfällt bei der Aufarbeitung des Reaktionsprodukts durch Behandeln mit Ammoniak unter Bildung von Methylnitramin (BACKER; vgl. D., v. P.). Einw. von Natriumhypochlorit: BILTZ, BEHRENS, *B.* **43**, 1996 Anm. 1; von Natriumhypobromit: v. CORDIER, *M.* **35**, 28. Umsetzung mit Oxalylchlorid in siedendem Äther liefert Methylparabansäure (Syst. No. 3614) und etwas Oxalsäure-bis-methylureid (BILTZ, TOPP, *B.* **46**, 1393). Beim Erhitzen äquimolekularer Mengen Methylharnstoff und Chlorameisensäureäthylester entsteht N-Methyl-N'-carbäthoxy-harnstoff (MAUGUIN, *A. ch.* [8] **22**, 326). Reaktion mit Alloxan: BILTZ, *B.* **43**, 1516. — $C_2H_6ON_2 + HCl$. Sehr hygroskopische Krystalle. Sintert von ca. 70° ab, schmilzt bei ca. 85—87°; spaltet von ca. 125° an HCl ab (BI., T., *B.* **46**, 1396). — $C_2H_6ON_2 + HNO_3$. F: 128—132° (ODENWALD, *A.* **418**, 332).

Kohlensäure-bis-methylamid, N.N'-Dimethyl-harnstoff, symm. Dimethylharnstoff $C_3H_8ON_2 = CH_3 \cdot NH \cdot CO \cdot NH \cdot CH_3$ *(S. 65)*. *B.* Beim Erhitzen von methylcarbamidsaurem Methylamin im Rohr auf 170° (FICHTER, BECKER, *B.* **44**, 3481). Aus symm. Dimethylthioharnstoff durch Einw. von HgO in Benzol auf dem Wasserbad (SCHENCK, *H.* **77**, 362). — F: 106° (SCH.). Thermische Analyse des Systems mit Phenol: KREMANN, *M.* **31**, 850. — Einw. von Natriumhypochlorit: BILTZ, BEHRENS, *B.* **43**, 1996 Anm. 1; von Natriumhypobromit: v. CORDIER, *M.* **35**, 28. N.N'-Dimethylharnstoff liefert mit Oxalylchlorid oder Äthoxalylchlorid N.N'-Dimethyl-parabansäure (Syst. No. 3614) (BORNWATER, *R.* **31**, 128; BILTZ, TOPP, *B.* **46**, 1396). — $C_3H_8ON_2 + HCl$. Nädelchen. F: 124° (BI., T.). Leicht löslich in Wasser, Alkohol, Eisessig, schwer in Essigester, kaum in Äther.

Nitromalondialdehyd-monomethylureid $C_5H_7O_4N_3 = CH_3 \cdot NH \cdot CO \cdot N:CH \cdot CH(NO_2) \cdot CHO$. *B.* Aus Nitromalondialdehyd und Methylharnstoff in Wasser in Gegenwart von Piperidin (HALE, BRILL, *Am. Soc.* **34**, 93). — Gelbe Krystalle. Löslich in Alkohol, Aceton, schwer löslich in Chloroform, Essigester, Ligroin, unlöslich in Äther, Benzol, CCl_4.

N-Methyl-N'-acetyl-harnstoff $C_4H_8O_2N_2 = CH_3 \cdot NH \cdot CO \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3$ *(S. 66)*. *B.* Aus N-Brom-acetamid-natrium und Acetamid in Benzol auf dem Wasserbade (MAUGUIN, *A. ch.* [8] **22**, 333). Neben anderen Verbindungen durch Einw. von Propionamid oder Butyramid auf N-Brom-acetamid-natrium (M., *A. ch.* [8] **22**, 337, 341, 342; vgl. a. ODENWALD, *A.* **418**, 337). Neben anderen Verbindungen bei der Oxydation von 2.6-Dioxo-1.4.5-trimethyl-1.2.3.6-tetrahydro-pyrimidin (Syst. No. 3588) (BEHREND, BREMER, *A.* **378**, 194) und von 4.5.5-Trioxy-2.6-dioxo-1.4-dimethyl-hexahydropyrimidin (Syst. No. 3637) (BE., HENKEL, *A.* **378**, 186) mit $KMnO_4$. — *Darst.* Man löst 59 g Acetamid in 88 g Brom, läßt eine ca. 20%ige Lösung von 56 g KOH zufließen und erhitzt kurze Zeit auf dem Wasserbad (BE., ODENWALD, *A.* **416**, 228). — Trikline Krystalle (aus Wasser, Alkohol oder Essigester) (M., *A. ch.* [8] **22**, 334). F: 180° (M.), 180—181° (BE., H.). — Wird durch wasserfreie HNO_3 bei Zimmertemperatur unter Bildung von CO_2 und N_2O zersetzt (BACKER, *R.* **34**, 202). Gibt mit Oxalylchlorid in Äther oder Essigsäureanhydrid 1-Methyl-3-acetyl-parabansäure (Syst. No. 3614) (BILTZ, TOPP, *B.* **46**, 1395).

Oxalsäure-monomethylureid, ω-Methyl-oxalursäure $C_4H_6O_4N_2 = CH_3 \cdot NH \cdot CO \cdot NH \cdot CO \cdot CO_2H$ *(S. 67)*. Zur Konstitution vgl. BEHREND, *B.* **52**, 424. — *B.* Bei der Oxydation von 4.5.5-Trioxy-2.6-dioxo-3.4-dimethyl-hexahydropyrimidin oder 4.5.5-Trioxy-2.6-dioxo-1.4-dimethyl-hexahydropyrimidin (Syst. No. 3637) (BE., HENKEL, *A.* **378**, 180, 183) oder von 2.6-Dioxo-1.4.5-trimethyl-1.2.3.6-tetrahydro-pyrimidin (Syst. No. 3588) (BE., BREMER, *A.* **378**, 195) mit $KMnO_4$. — $NH_4C_4H_5O_4N_2$. Prismen. Zersetzt sich bei 210—212° (BE., GROHMANN, *A.* **382**, 74).

Oxalsäure-äthylester-methylureid, N-Methyl-N'-äthoxalyl-harnstoff, ω-Methyl-oxalursäureäthylester $C_6H_{10}O_4N_2 = CH_3 \cdot NH \cdot CO \cdot NH \cdot CO \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Aus dem Silbersalz der ω-Methyl-oxalursäure und Äthyljodid in Benzol (BEHREND, *B.* **52**, 424). — Prismen (aus Alkohol). F: 144—146°. — Gibt mit Acetylchlorid im Rohr bei 120—130° viel Methylparabansäure, etwas 1-Methyl-3-acetyl-parabansäure und wenig N-Acetyl-oxamidsäureäthylester.

Oxalsäure-bis-methylureid $C_6H_{10}O_4N_4 = CH_3 \cdot NH \cdot CO \cdot NH \cdot CO \cdot CO \cdot NH \cdot CO \cdot NH \cdot CH_3$. *B.* Neben Methylparabansäure bei der Einw. von Oxalylchlorid auf Methylharnstoff

in siedendem Äther (BILTZ, TOPP, *B.* **46**, 1394). — Nädelchen (aus Eisessig). F: 230—232° (korr., Zers.). Sehr wenig löslich in den üblichen Lösungsmitteln. 100 g siedender Eisessig lösen ca. 0,13 g (vgl. BILTZ, TOPP, *B.* **44**, 1513 Anm.). — Spaltet bei Einw. von Kalilauge (D: 1,1—1,4) Methylamin ab (B., T., *B.* **46**, 1411). Gibt beim Kochen mit Eisessig Methylparabansäure und Methylharnstoff (B., T., *B.* **46**, 1394).

N-Methyl-N'-cyanacetyl-harnstoff $C_5H_7O_2N_3$ = $CH_3\cdot NH\cdot CO\cdot NH\cdot CO\cdot CH_2\cdot CN$ *(S. 67)*. Liefert in essigsaurer Lösung mit $NaNO_2$ N-Methyl-N'-[isonitroso-cyan-acetyl]-harnstoff (MERCK, D. R. P. 227390; *C.* **1910** II, 1422; *Frdl.* **10**, 1177).

N-Methyl-N'-carbomethoxy-harnstoff, **ω-Methyl-allophansäuremethylester** $C_4H_8O_3N_2 = CH_3\cdot NH\cdot CO\cdot NH\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Aus N-Brom-acetamidnatrium und Carbamidsäuremethylester in Benzol (MAUGUIN, *A. ch.* [8] **22**, 327). — Krystalle. F: 163°.

N-Methyl-N'-carbäthoxy-harnstoff, **ω-Methyl-allophansäureäthylester** $C_5H_{10}O_3N_2 = CH_3\cdot NH\cdot CO\cdot NH\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus N-Brom-acetamidnatrium und Urethan in Benzol (MAUGUIN, *A. ch.* [8] **22**, 325). Aus Methylharnstoff und Chlorameisensäureäthylester (M.). — Nadeln (aus Wasser). F: 134°. Schwer löslich in kaltem, leichter in heißem Wasser, ziemlich leicht in Alkohol, Benzol, leicht in Chloroform und Eisessig, sehr wenig in Äther und Petroläther.

ω-Methyl-allophansäurepropylester $C_6H_{12}O_3N_2 = CH_3\cdot NH\cdot CO\cdot NH\cdot CO_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_3$. *B.* Aus N-Brom-acetamidnatrium und Carbamidsäurepropylester in Benzol (MAUGUIN, *A. ch.* [8] **22**, 327). — F: 130°.

N-Methyl-N'-[isonitroso-cyan-acetyl]-harnstoff $C_5H_6O_3N_4 = CH_3\cdot NH\cdot CO\cdot NH\cdot CO\cdot C(:N\cdot OH)\cdot CN$. *B.* Aus N-Methyl-N'-cyanacetyl-harnstoff und $NaNO_2$ in essigsaurer Lösung (MERCK, D. R. P. 227390; *C.* **1910** II, 1422; *Frdl.* **10**, 1177). — Krystalle. F: 218° (Zers.). Schwer löslich in kaltem, leichter in heißem Wasser und Alkohol, sehr wenig in Äther, leichter in Essigester. — Wird durch 30%ige Natronlauge in 2.4-Dioxo-6-imino-5-oximino-1-methyl-hexahydropyrimidin (Syst. No. 3627) übergeführt.

Methylguanidin $C_2H_7N_3 = CH_3\cdot NH\cdot C(:NH)\cdot NH_2$ bezw. $CH_3\cdot N:C(NH_2)_2$ *(S. 68)*. *V.* Im getrockneten Kabeljau (Gadus Brandtii) (YOSHIMURA, KANAI, *H.* **88**, 350). Sonstige Angaben über das Vorkommen von Methylguanidin im tierischen Organismus (vgl. SKWORZOW, *H.* **68**, 37; SMORODINZEW, *H.* **80**, 228; **87**, 20; **92**, 224; KOCH, *J. biol. Chem.* **12**, 313; **15**, 49) sind unsicher (vgl. M. GUGGENHEIM, Die biogenen Amine, 2. Aufl. [Berlin 1924], S. 176), da Methylguanidin aus Kreatin oder Kreatinin durch oxydative Einw. von zur Fällung benutztem Mercurisalz (BAUMANN, INGVALDSEN, *J. biol. Chem.* **35**, 277; GREENWALD, *Am. Soc.* **41**, 1109; vgl. DESSAIGNES, *C. r.* **38**, 839; *A.* **92**, 407; E. SCHMIDT, *Ar.* **256**, 309; **258**, 237) oder Silberoxyd (EWINS, *Biochem. J.* **10**, 103; vgl. a. O. FÜRTH, Lehrbuch der physiologischen und pathologischen Chemie, Bd. II [Leipzig 1928], S. 103) entsteht. — *B.* Durch Einw. von Methylamin auf Thioharnstoff und HgO in Alkohol (SCHENCK, *Ar.* **249**, 465). Aus S-Methyl-isothioharnstoff-hydrojodid und Methylamin in absol. Alkohol bei 100° (SCHE., *H.* **77**, 334). Aus Dithiokohlensäure-dimethylester-methylimid und alkoh. Ammoniak bei 130—140° (SCHE., *Ar.* **249**, 472). Neben anderen Produkten aus Kreatin oder Kreatinin durch Einw. von $AgNO_3 + Ba(OH)_2$ (EWINS, *Biochem. J.* **10**, 103), von Mercuriacetat (BAUMANN, INGVALDSEN, *J. biol. Chem.* **35**, 277; GREENWALD, *Am. Soc.* **41**, 1109) oder von HgO in ammoniakalischer Lösung (E. SCHMIDT, *Ar.* **256**, 309; **258**, 237) oder von alkal. $KMnO_4$-Lösung (SCHENCK, *Ar.* **248**, 387). (Beim Behandeln von Methylglykocyamidin ... (SCHENCK, *Ar.* **247**, 490); **248**, 385). — Einw. von NaOBr: v. CORDIER, *M.* **33**, 788. — Über physiologische Wirkung vgl. H. FÜHNER in A. HEFFTER, Handbuch der experimentellen Pharmakologie, Bd. I [Berlin 1923], S. 684; M. GUGGENHEIM, Die biogenen Amine, 2. Aufl. [Berlin 1924], S. 177; ferner HEYDE, *C.* **1911** II, 1475; **1912** II, 1473; GUGGENHEIM, LÖFFLER, *Bio. Z.* **72**, 318. — Fällbarkeit durch Mercurisalze und durch Phosphorwolframsäure: DEMJANOWSKI, *H.* **80**, 217. — $C_2H_7N_3 + HCl + AuCl_3$. Krystallisiert nicht rhombisch (HAUSHOFER, *Z. Kr.* **3**, 76; *J.* **1878**, 351), sondern monoklin (SCHWANTKE, *Ar.* **248**, 390). — Phosphorwolframat. Mikroskopische Prismen (DEM.; DRUMMOND, *Biochem. J.* **12**, 20). Sehr wenig löslich in Wasser, schwer in Alkohol, Methanol, ziemlich in Aceton, sehr leicht in 50%igem Aceton (DR., *Biochem. J.* **12**, 22).

N.N'-Dimethyl-guanidin $C_3H_9N_3 = (CH_3\cdot NH)_2C:NH$ *(S. 69)*. *V.* Im Harn parathyreoidektomierter Hunde (KOCH, *J. biol. Chem.* **15**, 49). — *B.* Aus Kohlensäure-diäthylester-imid und absolut-alkoholischer Methylaminlösung bei 100° (SCHENCK, *Ar.* **249**, 466; *H.* **77**, 348). In geringer Menge aus N.N'-Dimethyl-thioharnstoff durch Einw. von HgO in Gegenwart von alkoh. Ammoniak, neben N.N'.N''-Trimethyl-guanidin (SCH., *Ar.* **249**, 474; *H.* **77**, 349). Durch Einw. von Methylamin auf N.S-Dimethyl-isothioharnstoff-hydrojodid oder von Ammoniak auf N.N'-Dimethyl-S-äthyl-isothioharnstoff-hydrojodid (SCH., *Ar.* **249**, 476, 477; *H.* **77**, 349, 353). Bei Einw. von alkalischer $KMnO_4$-Lösung auf Methylkreatinin (Syst. No. 3587) (KUNZE, *Ar.* **248**, 587). — Pikrolonat $C_3H_9N_3 + C_{10}H_8O_5N_4$.

F: 260—262° (KUTSCHER, LOHMANN, *H.* **48**, 423), 262° (WHEELER, JAMIESON, *J. biol. Chem.* **4**, 116), 260° (KOCH, *J. biol. Chem.* **15**, 49).

ω-Methyl-biguanid $C_3H_9N_5$ = $CH_3 \cdot NH \cdot C(:NH) \cdot NH \cdot C(:NH) \cdot NH_2$ *(S. 70)*. Einw. von Natriumhypobromitlösung: v. CORDIER, *M.* **33**, 789.

Kohlensäure-methylamid-hydrazid, 4-Methyl-semicarbazid $C_2H_7ON_3$ = $CH_3 \cdot NH \cdot CO \cdot NH \cdot NH_2$. *B.* Durch elektrochemische Reduktion von N′-Nitro-N-methyl-harnstoff (s. u.) in schwefelsaurer Lösung an einer verzinnten Kupferkathode (BACKER, *R.* **34**, 194). Aus Methylisocyanat und Hydrazin in wasserfreiem Äther (BA., *R.* **34**, 198). Aus dem Methylsemicarbazon der Phenylbrenztraubensäure (Syst. No. 1290) und kalter konz. Salzsäure (BOUGAULT, *C. r.* **160**, 625; *A. ch.* [9] **5**, 336). — Krystalle. F: 118° (BA.), 112° (BOU.). Leicht löslich in Wasser und Alkohol, löslich in Chloroform, sehr wenig löslich in Äther (BA.; BOU.). — Reduziert FEHLINGsche Lösung und gelbes Quecksilberoxyd (BA.). Kondensiert sich mit Acetylaceton zu 3.5-Dimethyl-pyrazol-carbonsäure-(1)-methylamid (Syst. No. 3467) (BA.).

Kohlensäure-methylamid-nitramid, N′-Nitro-N-methyl-harnstoff $C_2H_5O_3N_3$ = $CH_3 \cdot NH \cdot CO \cdot NH \cdot NO_2$.

Diese Konstitution kommt der von DEGNER, v. PECHMANN (*B.* **30**, 652) durch Nitrierung von Methylharnstoff erhaltenen, als N-Nitro-N-methyl-harnstoff *(S. 86)* formulierten Verbindung zu (BACKER, *C.* **1914** I, 1645; *R.* **34**, 188). Die Konstitution der von DEGNER, v. PECHMANN durch Einw. von Diazomethan auf Nitroharnstoff erhaltenen und als N′-Nitro-N-methyl-harnstoff *(S. 70)* formulierten Verbindung ist ungewiß (B., *R.* **34**, 191 Anm. 1).

B. N′-Nitro-N-methyl-harnstoff entsteht neben N-Nitro-N-methyl-harnstoff aus Methylharnstoff durch Eintragen des Nitrats in konz. Schwefelsäure bei —15° (BACKER, *C.* **1914** I, 1645; *R.* **34**, 192) oder durch Behandlung der Lösung in konz. Schwefelsäure mit Äthylnitrat (DEGNER, v. PECHMANN, *B.* **30**, 652; vgl. BACKER). — Nadeln (aus Benzol). F: 156—157° (Zers.) (D., v. P.), 159° (Zers.) (B.). Verflüchtigt sich bei 100° (D., v. P.). Sehr leicht löslich in Aceton, Äthylacetat, leicht in Alkohol, ziemlich leicht in Chloroform, Benzol, schwer in Wasser, Äther, sehr wenig in Petroläther (B.). — Elektrolytische Reduktion in schwefelsaurer Lösung an einer Kupferkathode liefert 4-Methyl-semicarbazid $CH_3 \cdot NH \cdot CO \cdot NH \cdot NH_2$ (B.). Wird durch siedendes Barytwasser in N_2O, CO_2 und Methylamin zerlegt (B.). Liefert mit wäßr. Ammoniak bei 100° nicht Methylnitramin (D., v. P.), sondern Methylharnstoff (B.). — $KC_2H_4O_3N_3$. Nädelchen (aus Alkohol + Äther). F: 160° (Zers.) (D., v. P.).

Kohlensäure-methylamid-azid, Methylcarbamidsäureazid $C_2H_4ON_4$ = $CH_3 \cdot NH \cdot CO \cdot N_3$. *B.* Aus Methylisocyanat und Stickstoffwasserstoffsäure in absol. Äther (OLIVERI-MANDALÀ, NOTO, *G.* **43** I, 514). Beim Einleiten von Keten in eine stark gekühlte äther. Lösung von Stickstoffwasserstoffsäure (O.-M., CALDERARO, *G.* **43** I, 539): — Plättchen oder Tafeln (aus Ligroin). F: 46—47°. Leicht flüchtig. Mäßig löslich in Wasser, leicht in Äther, Alkohol, Benzol, Chloroform, fast unlöslich in kaltem, schwer löslich in warmem Petroläther. — Zersetzt sich beim Kochen mit Wasser in CO_2, Stickstoffwasserstoffsäure und Methylamin. Gibt mit alkoh. Ammoniak Ammoniumazid und Methylharnstoff. Liefert beim Kochen mit Anilin in absol. Alkohol N-Methyl-N′-phenyl-harnstoff. Wirkt ätzend und verursacht beim Einatmen Kopfschmerzen.

Thiokohlensäure-O-methylester-methylamid, N-Methyl-thiocarbamidsäure-O-methylester C_3H_7ONS = $CH_3 \cdot NH \cdot CS \cdot O \cdot CH_3$. Vgl. hierüber DELÉPINE, SCHVING, *Bl.* [4] **7**, 896.

Thiokohlensäure-S-methylester-methylamid, N-Methyl-thiocarbamidsäure-S-methylester C_3H_7ONS = $CH_3 \cdot NH \cdot CO \cdot S \cdot CH_3$. Vgl. hierüber DELÉPINE, SCHVING, *Bl.* [4] **7**, 896.

Thiokohlensäure-amid-methylamid, N-Methyl-thioharnstoff $C_2H_6N_2S$ = $CH_3 \cdot NH \cdot CS \cdot NH_2$ *(S. 70)*. Einfluß auf das kryoskopische Verhalten von Antipyrin in Wasser: BARGELLINI, *G.* **49** I, 188. — Geschwindigkeit der Reaktion mit Methyljodid und Äthyljodid in Äthylalkohol, Isobutylalkohol und Aceton bei 25°: GOLDSCHMIDT, HOUGEN, *Z. El. Ch.* **22**, 342. Methylthioharnstoff gibt mit Acetylaceton in Alkohol bei Gegenwart von konz. Salzsäure 2-Thio-1.4.6-trimethyl-1.2-dihydro-pyrimidin (Syst. No. 3565) (HALE, WILLIAMS, *Am. Soc.* **37**, 598). Liefert mit Chloressigsäure in Aceton das Hydrochlorid der Methylpseudothiohydantoinsäure (RÂY, FERNANDES, *Soc.* **105**, 2160).

Thiokohlensäure-bis-methylamid, N.N′-Dimethyl-thioharnstoff $C_3H_8N_2S$ = $CH_3 \cdot NH \cdot CS \cdot NH \cdot CH_3$ *(S. 70)*. Liefert mit überschüssigem Ammoniak und HgO in alkoh. Lösung N.N′.N″-Trimethyl-guanidin und geringe Mengen N.N′-Dimethyl-guanidin (SCHENCK, *Ar.* **249**, 473). Geschwindigkeit der Reaktion mit Methyljodid in absol. Alkohol bei 25°: GOLDSCHMIDT, HOUGEN, *Z. El. Ch.* **22**, 343. Dimethylthioharnstoff gibt mit Oxalylchlorid in Äther Dimethylthioparabansäure $\begin{array}{c}CH_3 \cdot N \cdot CS \cdot N \cdot CH_3\\ \lvert \qquad\qquad \lvert \\ CO \text{---} CO\end{array}$ (Syst. No. 3614) (BILTZ, TOPP, *B.* **46**, 1401).

N.S-Dimethyl-isothioharnstoff $C_3H_8N_2S$ = $CH_3 \cdot NH \cdot C(:NH) \cdot S \cdot CH_3$. *B.* Das Hydrojodid entsteht aus N-Methyl-thioharnstoff und Methyljodid in absol. Alkohol bei Zimmertemperatur (SCHENCK, *Ar.* **249**, 478; *H.* **77**, 349); Geschwindigkeit dieser Reaktion in absol. Alkohol, Isobutylalkohol und Aceton bei 25°: GOLDSCHMIDT, HOUGEN, *Z. El. Ch.* **22**, 342. — $C_3H_8N_2S$ + HI. Krystalle (aus Alkohol + Äther). F: 135—136° (SCH.). Elektrische Leitfähigkeit in wäßr. Lösung bei 25°: G., H., *Z. El. Ch.* **22**, 339. Gibt bei 100° in alkoh. Lösung mit Methylamin N.N'-Dimethyl-guanidin, mit Dimethylamin N.N.N'-Trimethyl-guanidin (SCH.).

N-Methyl-S-äthyl-isothioharnstoff $C_4H_{10}N_2S$ = $CH_3 \cdot NH \cdot C(:NH) \cdot S \cdot C_2H_5$ *(S. 71)*. Geschwindigkeit der Bildung des Hydrojodids aus N-Methyl-thioharnstoff und Äthyljodid in Alkohol und Isobutylalkohol bei 25°: GOLDSCHMIDT, HOUGEN, *Z. El. Ch.* **22**, **344**.

N-Methyl-isothioharnstoff-S-essigsäure, N-Methyl-pseudothiohydantoinsäure $C_4H_8O_2N_2S$ = $CH_3 \cdot NH \cdot C(:NH) \cdot S \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. *B.* Das Hydrochlorid entsteht aus N-Methyl-thioharnstoff und Chloressigsäure in Aceton (RÂY, FERNANDES, *Soc.* **105**, 2161). — $C_4H_8O_2N_2S$ + HCl. Nadeln. Leicht löslich in Wasser.

Hydrazin-N.N'-bis-[thiocarbonsäure-methylamid], N.N'-Bis-[methylthiocarbaminyl]-hydrazin $C_4H_{10}N_4S_2$ = $CH_3 \cdot NH \cdot CS \cdot NH \cdot NH \cdot CS \cdot NH \cdot CH_3$. *B.* Aus 1 Mol Hydrazinhydrat und 2 Mol Methylsenföl in siedendem Alkohol (BUSCH, LOTZ, *J. pr.* [2] **90**, 262). — Krystalle (aus Wasser). F: 210° (Zers.). Fast unlöslich in Benzol und Äther, sehr wenig löslich in Alkohol und Wasser. — Liefert beim Kochen mit konz. Salzsäure 2-Mercapto-5-methylamino-1.3.4-thiodiazol

HN——NH
$CH_3 \cdot N:\dot{C} \cdot S \cdot \dot{C}S$

(Syst. No. 4560) und 2.5-Bis-methylamino-1.3.4-thiodiazol

HN——NH
$CH_3 \cdot N:\dot{C} \cdot S \cdot \dot{C}:N \cdot CH_3$

(Syst. No. 4560).

Thiokohlensäure-methylamid-azid, N-Methyl-thiocarbamidsäureazid $C_2H_4N_4S$ = $CH_3 \cdot NH \cdot CS \cdot N_3$. Diese Konstitution wird von OLIVERI-MANDALÀ (*G.* **44** I, 672) der von FREUND, SCHWARZ (*B.* **29**, 2497) als Methylaminothiotriazol $C_2H_4N_4S$ =

N——N
‖　　‖
N—S—C·NH·CH_3

(*Hptw.*, Syst. No. 4673) aufgefaßten Verbindung zugeschrieben. — *B.* Aus Methylsenföl und Stickstoffwasserstoffsäure (O.-M.).

N-Methyl-dithiocarbamidsäure-methylester $C_3H_7NS_2$ = $CH_3 \cdot NH \cdot CS_2 \cdot CH_3$ *(S. 72)*. Über Bildung aus Trithiokohlensäuredimethylester und Methylamin vgl. DELÉPINE, SCHVING, *Bl.* [4] **7**, 896.

Kohlensäure-methylester-dimethylamid, N.N-Dimethyl-carbamidsäuremethylester $C_4H_9O_2N$ = $(CH_3)_2N \cdot CO_2 \cdot CH_3$ *(S. 73)*. *B.* Aus Thiokohlensäure-O.S-dimethylester und Dimethylamin in Alkohol oder Benzol bei 100° (DELÉPINE, SCHVING, *Bl.* [4] **7**, 899).

Kohlensäure-äthylester-dimethylamid, N.N-Dimethyl-carbamidsäureäthylester, N.N-Dimethyl-urethan $C_5H_{11}O_2N$ = $(CH_3)_2N \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ *(S. 73)*. *B.* Aus der Verbindung $C_8H_{17}O_4N_3$ (S. 322) bei vorsichtigem Erhitzen bis 140° unter 30 mm Druck (DIELS, PAQUIN, *B.* **46**, 2012). Aus N.N-Dimethyl-thiocarbamidsäure-O-äthylester durch Einw. von Sauerstoff in Gegenwart von 20%iger Na_2CO_3-Lösung (BILLETER, *B.* **43**, 1855). — Zersetzt sich beim Erwärmen mit konz. Schwefelsäure unter Bildung von CO_2 und Dimethylamin (D., P.).

N.N-Dimethyl-carbamidsäureisoamylester $C_8H_{17}O_2N$ = $(CH_3)_2N \cdot CO_2 \cdot C_5H_{11}$. *B.* Aus dem Chlormethylat (s. u.) durch Erhitzen (BAYER & Co., D. R. P. 255942; *C.* **1913** I, 670; *Frdl.* **11**, 115). — Flüssig. Kp: 194—197°.

Chlormethylat des N.N-Dimethyl-carbamidsäureisoamylesters $C_9H_{20}O_2NCl$ = $(CH_3)_3NCl \cdot CO_2 \cdot C_5H_{11}$. *B.* Aus Chlorameisensäureisoamylester und Trimethylamin in Benzol unter Kühlung (BAYER & Co.). — Farblose Krystallmasse. — Zerfällt beim Erhitzen in N.N-Dimethyl-carbamidsäureisoamylester, Trimethylamin, Isoamylchlorid, Methylchlorid und CO_2.

Kohlensäure-amid-dimethylamid, N.N-Dimethyl-harnstoff, asymm. Dimethylharnstoff $C_3H_8ON_2$ = $(CH_3)_2N \cdot CO \cdot NH_2$ *(S. 73)*. *B.* Aus Kohlensäure-diäthylester-imid und Dimethylamin in Wasser oder Alkohol bei 130—140° (SCHENCK, *Ar.* **249**, 467; *H.* **77**, 368). Aus Dimethylcyanamid durch Einw. von 50%iger Schwefelsäure (DIELS, GOLLMANN, *B.* **44**, 3165). Aus Dimethyl-thiocarbamidsäure-O-methylester und methylalkoholischem Ammoniak bei 100° (DELÉPINE, SCHVING, *Bl.* [4] **7**, 900). — F: 180° (DE., SCHV.), 181—182° (DIE., GOLL.), 182—185° (SCHE.). Thermische Analyse des Systems mit Phenol: KREMANN,

M. **31**, 845. — Einw. von Natriumhypobromit: v. CORDIER, *M.* **33**, 786. N.N-Dimethyl-harnstoff gibt mit Oxalylchlorid in siedendem Benzol Carbonyl-bis-[N.N-dimethyl-harnstoff] (BORNWATER, *C.* **1911** II, 441; *R.* **31**, 128). — $2C_3H_8ON_2+HCl+AuCl_3$. Nadeln. F: ca. 105° (SCHE.). Leicht löslich in Wasser. — $2C_3H_8ON_2+2HCl+PtCl_4+2H_2O$. Tafeln. F: ca. 115° (SCHE.). Leicht löslich in Wasser.

Kohlensäure-methylamid-dimethylamid, N.N.N'-Trimethyl-harnstoff $C_4H_{10}ON_2$ = $(CH_3)_2N\cdot CO\cdot NH\cdot CH_3$ *(S. 74)*. *B.* Aus Dithiokohlensäure-dimethylester-methylimid und Dimethylamin in Alkohol bei 100° (SCHENCK, *H.* **77**, 383). Aus N.N.N'-Trimethyl-thioharnstoff und $AgNO_3$ in siedendem Alkohol (SCH.). — $2C_4H_{10}ON_2+HCl+AuCl_3$. Nadeln oder Tafeln (aus Wasser). F: 73—75°. Leicht löslich in Wasser.

Kohlensäure-bis-dimethylamid, N.N.N'.N'-Tetramethyl-harnstoff $C_5H_{12}ON_2$ = $(CH_3)_2N\cdot CO\cdot N(CH_3)_2$ *(S. 74)*. Geschwindigkeit der Reaktion mit Diphenylketen: STAUDINGER, KON, *A.* **384**, 88.

Carbonyl-bis-[N.N-dimethyl-harnstoff] $C_7H_{14}O_3N_4=CO[NH\cdot CO\cdot N(CH_3)_2]_2$. *B.* Aus N.N-Dimethyl-harnstoff und Oxalylchlorid in siedendem Benzol (BORNWATER, *C.* **1911** II, 441; *R.* **31**, 128). — Krystalle mit $^1/_2H_2O$ (aus Wasser). F: 139—140°. Wird bei 80—85° wasserfrei.

Kohlensäure-dimethylamid-nitril, Dimethylcyanamid $C_3H_6N_2$ = $(CH_3)_2N\cdot CN$ *(S. 74)*. *B.* Aus Dinatriumcyanamid und Methyljodid in siedendem absolutem Alkohol (TRAUBE, ENGELHARDT, *B.* **44**, 3149). Aus Cyanamid, Dimethylsulfat und Natronlauge (DIELS, GOLLMANN, *B.* **44**, 3165). — Öl von widerwärtigem Fäulnisgeruch; löslich in Wasser, Alkohol, Äther und Aceton (D., G.). Reagiert alkalisch (D., G.). — Gibt mit 50%iger Schwefelsäure N.N-Dimethyl-harnstoff (D., G.).

N.N-Dimethyl-guanidin $C_3H_9N_3=(CH_3)_2N\cdot C(:NH)\cdot NH_2$ *(S. 75)*. Nach SCHENCK (H. **77**, 346) erscheint es fraglich, ob sich die Angaben von ENGELAND (*H.* **57**, 49) auf N.N-Dimethyl-guanidin beziehen. — *V.* Im Harn parathyreoidektomierter Hunde (KOCH, *J. biol. Chem.* **15**, 55). — *B.* Aus S-Methyl-isothioharnstoff-hydrojodid und absolut-alkoholischer Dimethylaminlösung bei 100° (SCHENCK, *H.* **77**, 346). — Pikrat $C_3H_9N_3+C_6H_3O_7N_3$. F: 230° (SCH.). — Pikrolonat $C_3H_9N_3+C_{10}H_8O_5N_4$. F: 275—278° (KUTSCHER, LOHMANN, *H.* **48**, 423), 278° (Zers.) (WHEELER, JAMIESON, *J. biol. Chem.* **4**, 116), 272—277° (KOCH, *J. biol. Chem.* **15**, 55). — $C_3H_9N_3+HCl+AuCl_3$. Dunkelgelbe Prismen (aus Wasser). F: 248° (Zers.) (SCH.). Schwer löslich in Wasser. — $2C_3H_9N_3+2HCl+PtCl_4$. Nadeln. Zersetzt sich bei 225° (SCH.). Ziemlich leicht löslich in Wasser.

N.N.N'-Trimethyl-guanidin $C_4H_{11}N_3=(CH_3)_2N\cdot C(:NH)\cdot NH\cdot CH_3$. *B.* Aus N.S-Dimethyl-isothioharnstoff-hydrojodid und Dimethylamin in Alkohol bei 100° (SCHENCK, *Ar.* **249**, 478; *H.* **77**, 356). Aus N.N.N'.S-Tetramethyl-isothioharnstoff-hydrojodid und alkoh. Ammoniak bei 100° (SCH., *H.* **77**, 358). — $C_4H_{11}N_3+HCl+AuCl_3$. Nadeln und Blättchen (aus Wasser). F: 153—155°. Schwer löslich in Wasser. — Chloroplatinat. Nädelchen. F: 172—173°. Leicht löslich in Wasser.

N.N.N'.N'-Tetramethyl-guanidin $C_5H_{13}N_3=(CH_3)_2N\cdot C(:NH)\cdot N(CH_3)_2$. *B.* Aus der Methyljodidverbindung des Tetramethylthioharnstoffs (S. 336) und alkoh. Ammoniak bei 100° (SCHENCK, *H.* **77**, 370). — Pikrat. F: 130°. — $C_5H_{13}N_3+HCl+AuCl_3$. Nädelchen (aus Wasser). F: 142—144°. Sehr wenig löslich in Wasser. — Chloroplatinat. Nädelchen. Sehr leicht löslich in Wasser.

Thiokohlensäure-O-methylester-dimethylamid, Dimethyl-thiocarbamidsäure-O-methylester $C_4H_9ONS=(CH_3)_2N\cdot CS\cdot O\cdot CH_3$. *B.* Aus Dimethyl-thiocarbamidsäure-chlorid und Natriummethylat (BILLETER, *B.* **43**, 1856). Durch Einw. von Dimethylamin auf Thiokohlensäure-O.O-dimethylester (DELÉPINE, SCHVING, *Bl.* [4] **7**, 899), Dithiokohlensäure-O.S-dimethylester (D., *C. r.* **150**, 876; B.) oder Dithiokohlensäure-O-methylester-S-äthylester (D., *C. r.* **150**, 876). — F: 3,2° (B.). Kp: 193° (D., *C. r.* **150**, 878; *Bl.* [4] **7**, 406; D., SCH., *Bl.* [4] **7**, 901); Kp_{10}: 68,2° (B.). D_4^{15}: 1,0773 (B.), 1,0783 (D., SCH.); D_4^{14}: 1,0792; n_D^{14}: 1,5266 (D., *A. ch.* [8] **25**, 560). — Oxydiert sich an der Luft unter Verbreitung eines eigentümlichen Geruchs und Ausstoßung weißer Dämpfe, die im Dunkeln leuchten (D.; B., *B.* **43**, 1854). Gibt mit methylalkoholischem Ammoniak bei 100° N.N-Dimethyl-harnstoff (D., SCH., *Bl.* [4] **7**, 900).

Thiokohlensäure-S-methylester-dimethylamid, Dimethyl-thiocarbamidsäure-S-methylester $C_4H_9ONS=(CH_3)_2N\cdot CO\cdot S\cdot CH_3$. *B.* Aus Dithiokohlensäure-S.S-dimethylester und Dimethylamin (DELÉPINE, SCHVING, *Bl.* [4] **7**, 902). — Pilzartig riechende Flüssigkeit. Kp: 180°; D_4^0: 1,1098; D_4^{20}: 1,0895 (D., SCH.); D_4^{21}: 1,0904; n_D^{21}: 1,5056 (D., *A. ch.* [8] **25**, 558).

Thiokohlensäure-O-äthylester-dimethylamid, Dimethyl-thiocarbamidsäure-O-äthylester, „N.N-Dimethyl-xanthogenamid" $C_5H_{11}ONS=(CH_3)_2N\cdot CS\cdot O\cdot C_2H_5$ *(S. 75)*. *B.* Aus N.N-Dimethyl-thiocarbamidsäurechlorid und Natriumäthylat (BILLETER, *B.* **43**,

1856). Aus Dithiokohlensäure-O.S-diäthylester und Dimethylamin (B.; vgl. WHEELER, DUSTIN, *Am.* **24**, 435). Aus N.N.N'.N'-Tetramethyl-thiuramsulfid und Natriumäthylat (DELÉPINE, *Bl.* [4] **7**, 409). — F: 14,3° (B.). Kp: 206° (D., *C. r.* **150**, 878; D., SCHVING, *Bl.* [4] **7**, 901). D_4^{14}: 1,0311 (D., SCH.); D_4^{15}: 1,0343 (B.). n_D^{14}: 1,5119 (D., *A. ch.* [8] **25**, 560). — Oxydiert sich an der Luft unter Verbreitung eines eigentümlichen Geruches und Ausstoßung von Dämpfen, die im Dunkeln leuchten (D.; B., *B.* **43**, 1854). Die Oxydation ist am stärksten in reinem Sauerstoff von Atmosphärendruck bei Gegenwart von MgO, CaO, NaOH oder Na_2CO_3 und liefert N.N-Dimethyl-urethan (B.).

Thiokohlensäure-O-propylester-dimethylamid, Dimethyl-thiocarbamidsäure-O-propylester $C_6H_{13}ONS = (CH_3)_2N\cdot CS\cdot O\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_3$. *B.* Aus Dimethyl-thiocarbamidsäurechlorid und Natriumpropylat (BILLETER, *B.* **43**, 1856). Durch Einw. von Dimethylamin auf Propylxanthogensäureester (B.). — Flüssig. Erstarrt bei —20° nicht. Kp_{12}: 96,5—97,5°. D_4^{15}: 1,0160. — Wird durch den Sauerstoff der Luft namentlich in Gegenwart von Alkalien leicht oxydiert.

Thiokohlensäure-O-isobutylester-dimethylamid, Dimethyl-thiocarbamidsäure-O-isobutylester $C_7H_{15}ONS = (CH_3)_2N\cdot CS\cdot O\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)_2$. Krystalle. F: 28,8° (BILLETER, *B.* **43**, 1856). — Wird durch Sauerstoff namentlich in Gegenwart von Alkalien oxydiert.

Thiokohlensäure-O-isoamylester-dimethylamid, Dimethyl-thiocarbamidsäure-O-isoamylester $C_8H_{17}ONS = (CH_3)_2N\cdot CS\cdot O\cdot C_5H_{11}$. Flüssigkeit. Kp_{10}: 119—119,5°; D_4^{15}: 0,9688 (BILLETER, *B.* **43**, 1856). — Wird durch Sauerstoff namentlich in Gegenwart von Alkalien leicht oxydiert.

Rechtsdrehende Dimethylcarbaminyl-thiomalamidsäure $C_7H_{12}O_4N_2S = (CH_3)_2N\cdot CO\cdot S\cdot CH(CO_2H)\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Aus der linksdrehenden Dimethylthiocarbaminyl-thiomalamidsäure (S. 337) bei der Oxydation mit $KMnO_4$ in Sodalösung (KALLENBERG, *B.* **52**, 2069). — Prismen. F: 148—149°. $[\alpha]_D$: +80,5° (in absol. Alkohol; c = 4).

Inaktive Dimethylcarbaminyl-thiomalamidsäure $C_7H_{12}O_4N_2S = (CH_3)_2N\cdot CO\cdot S\cdot CH(CO_2H)\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Aus inaktiver Dimethylthiocarbaminyl-thiomalamidsäure (S. 337) durch Oxydation mit $KMnO_4$ (K., *B.* **52**, 2069). — Prismen (aus Alkohol). F: 153—154° (Zers.).

Thiokohlensäure-methylamid-dimethylamid, N.N.N'-Trimethyl-thioharnstoff $C_4H_{10}N_2S = (CH_3)_2N\cdot CS\cdot NH\cdot CH_3$ *(S. 75)*. Liefert mit $AgNO_3$ in siedendem Alkohol N.N.N'-Trimethyl-harnstoff (SCHENCK, *H.* **77**, 384).

Thiokohlensäure-bis-dimethylamid, N.N.N'.N'-Tetramethyl-thioharnstoff $C_5H_{12}N_2S = (CH_3)_2N\cdot CS\cdot N(CH_3)_2$. *B.* Aus Thiophosgen und 4 Mol Dimethylamin in Benzol oder Toluol bei 100° (BILLETER, *B.* **43**, 1857; DELÉPINE, *Bl.* [4] **7**, 989; SCHENCK, *H.* **77**, 370). Aus Dimethyl-thiocarbamidsäurechlorid und Dimethylamin (D.). Durch Einw. von Dimethylamin auf N.N.N'.N'-Tetramethyl-thiuramsulfid oder -thiuramdisulfid in Benzol (D.). — Krystalle. F: 73,8° (B.), 78° (D.; SCH.). Kp: 245° (D.). Leicht löslich in Wasser und Alkohol, schwer in Äther (B.); ziemlich löslich in siedendem, weniger in kaltem Wasser (D.). — Zeigt kein Oxydationsleuchten (D., *Bl.* [4] **7**, 723).

Verbindung von Tetramethylthioharnstoff mit Methyljodid $C_5H_{12}N_2S + CH_3I$. Zur Konstitution[1]) vgl. DELÉPINE, *Bl.* [4] **7**, 992. — *B.* Aus Tetramethylthioharnstoff und Methyljodid in Äther (D.; SCHENCK, *H.* **77**, 370). — Zerfließliche Prismen mit 1 H_2O (aus Alkohol); sehr leicht löslich in Wasser, unlöslich in Äther (D.). — Liefert mit 1 Mol $AgNO_3$ ein Nitromethylat, das bei nochmaligem Behandeln mit $AgNO_3$ in ammoniakalischer Lösung Silbermethylmercaptid $CH_3\cdot SAg$ gibt (D.). Liefert in alkoh. Lösung bei 100° mit Ammoniak N.N.N'.N'-Tetramethyl-guanidin (SCH., *H.* **77**, 370), mit Methylamin N.N'.N''-Trimethyl-guanidin und etwas N.N.N'.N''-Tetramethyl-guanidin (?) (SCH., *H.* **77**, 388).

Dithiokohlensäure-dimethylamid, Dimethyl-dithiocarbamidsäure $C_3H_7NS_2 = (CH_3)_2N\cdot CS\cdot SH$ *(S. 75)*. Dimethylaminsalz $C_2H_7N + C_3H_7NS_2 + \frac{1}{2}C_6H_6$. *B.* Aus N.N.N'.N'-Tetramethyl-thiuramsulfid und Dimethylamin in Benzol bei 100° (DELÉPINE, *Bl.* [4] **7**, 989). F: 125°; Kp: 142° (HUTIN, *Monit. scient.* [5] **7**, 194; *C.* **1918** I, 1213). Dient als Vulkanisationsbeschleuniger (H.).

Dithiokohlensäure-äthylester-dimethylamid, Dimethyl-dithiocarbamidsäure-äthylester, N.N-Dimethyl-dithiourethan $C_5H_{11}NS_2 = (CH_3)_2N\cdot CS_2\cdot C_2H_5$ *(S. 76)*. D_4^{19}: 1,1104; n_D^{19}: 1,5953 (DELÉPINE, *A. ch.* [8] **25**, 561).

Bis-[dimethylthiocarbaminyl]-sulfid, N.N.N'.N'-Tetramethyl-thiuramsulfid $C_6H_{12}N_2S_3 = [(CH_3)_2N\cdot CS]_2S$ *(S. 76)*. Gibt mit Dimethylamin in Benzol bei 100° dimethyldithiocarbamidsaures Dimethylamin und N.N.N'.N'-Tetramethyl-thioharnstoff (DELÉPINE, *Bl.* [4] **7**, 989).

---

[1]) Vgl. dazu die nach dem Literatur-Schlußtermin des Ergänzungswerkes [1. I. 1920] veröffentlichte Arbeit von LECHER, HEUCK (*A.* **438**, 171).

Dimethylthiocarbaminyl-thioäpfelsäure $C_7H_{11}O_4NS_2$ = $(CH_3)_2N\cdot CS_2\cdot CH(CO_2H)\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Aus linksdrehender Dimethylthiocarbaminyl-thiomalamidsäure (s. u.) beim Erhitzen der wäßr. Lösung (KALLENBERG, *B.* **52**, 2068). — Tafeln. F: 145—146°. Ist in alkoh. Lösung optisch inaktiv.

Linksdrehende Dimethylthiocarbaminyl-thiomalamidsäure $C_7H_{12}O_3N_2S_2$ = $(CH_3)_2N\cdot CS_2\cdot CH(CO_2H)\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Aus linksdrehender Bromsuccinamidsäure (Ergw. Bd. II, S. 268) und dimethyldithiocarbamidsaurem Kalium in Wasser (K., *B.* **52**, 2068). — Nadeln (aus Alkohol). F: 158—159°. Fast unlöslich in Äther, Chloroform, CCl_4, kaltem Wasser, schwer löslich in heißem Wasser, in absol. Alkohol, Aceton, Eisessig und Essigester. $[\alpha]_D$: —4,2° (c = 5 in Wasser, mit Soda neutralisiert). — Liefert mit $KMnO_4$ in Sodalösung rechtsdrehende Dimethylcarbaminyl-thiomalamidsäure (S. 336). Gibt beim Erhitzen mit Wasser Dimethylthiocarbaminyl-thioäpfelsäure (s. o.).

Inaktive Dimethylthiocarbaminyl-thiomalamidsäure $C_7H_{12}O_3N_2S_2$ = $(CH_3)_2N\cdot CS_2\cdot CH(CO_2H)\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Aus inaktiver Jodsuccinamidsäure (Ergw. Bd. II, S. 270) und dimethyldithiocarbamidsaurem Kalium (K., *B.* **52**, 2069). — Prismen (aus Alkohol). F: 162° bis 163° (Zers.). Sehr wenig löslich in heißem Alkohol. — Liefert bei der Oxydation mit $KMnO_4$ inaktive Dimethylcarbaminyl-thiomalamidsäure (S. 336).

Bis-[dimethylthiocarbaminyl]-disulfid, N.N.N'.N'-Tetramethyl-thiuramdisulfid $C_6H_{12}N_2S_4$ = $(CH_3)_2N\cdot CS\cdot S\cdot S\cdot CS\cdot N(CH_3)_2$ *(S. 76).* Gibt mit Dimethylamin in Benzol N.N.N'.N'-Tetramethyl-thioharnstoff, dimethyldithiocarbamidsaures Dimethylamin und Schwefel (DELÉPINE, *Bl.* [4] **7**, 990).

Oxalyl-bis-[N-methyl-urethan] $C_{10}H_{16}O_6N_2$ = $C_2H_5\cdot O_2C\cdot N(CH_3)\cdot CO\cdot CO\cdot N(CH_3)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus N-Methyl-urethan und Oxalylchlorid in Benzol (BORNWATER, *C.* **1911** II, 441; *R.* **31**, 123). — Krystalle (aus Wasser). F: 67°. Sehr wenig löslich in kaltem Wasser.

Oxalsäure-methylureid-oxim, Methyloxalursäureoxim $C_4H_7O_4N_3$ = $H_2N\cdot CO\cdot N(CH_3)\cdot C(:N\cdot OH)\cdot CO_2H$. *B.* Das Silbersalz entsteht aus 2.4-Dioxo-5-oximino-1-methyl-tetrahydroimidazol (Syst. No. 3614) durch Einw. von wäßr. $AgNO_3$-Lösung (E. SCHMIDT, THUMANN, *Ar.* **250**, 343, 356). — $AgC_4H_6O_4N_3$. Lichtempfindliches Pulver. Sintert bei 175°, wird bei 210° braun, bei 250° schwarz.

Oxalsäure-mono-[methylguanid], Methylguanidinoglyoxylsäure $C_4H_7O_3N_3$ = $H_2N\cdot C(:NH)\cdot N(CH_3)\cdot CO\cdot CO_2H$. *B.* Aus Kreatin oder Kreatinin durch Einw. von Mercuriacetatlösung bei Zimmertemperatur (BAUMANN, INGVALDSEN, *J. biol. Chem.* **35**, 277; GREENWALD, *Am. Soc.* **41**, 1109). — Krystalle mit $2H_2O$. F: 203—204°. Sehr wenig löslich in kaltem, leichter in heißem Wasser. Löslich in Mineralsäuren und in Alkalien. Wird bei 100° über P_2O_5 wasserfrei. — Liefert beim Erwärmen mit $CaCl_2$-Lösung Calciumoxalat. Gibt beim Kochen mit Barytwasser den gesamten Stickstoff ab. — Physiologisches Verhalten: B., I.

Kohlensäure-methylimid, Isocyansäuremethylester, Methylisocyanat C_2H_3ON = $CH_3\cdot N:CO$ *(S. 77).* *B.* Man läßt 1 Mol Methyljodid auf 1,15—1,2 Mol Silbercyanat 8—10 Tage unter häufigem Umrühren einwirken (POLONOVSKI, NITZBERG, *Bl.* [4] **19**, 29). {Durch spontane Zersetzung .... (MAUGUIN, *C. r.* **149**, 792}; *A. ch.* [8] **22**, 316). — Gibt mit Stickstoffwasserstoffsäure in absol. Äther Methylcarbamidsäureazid (OLIVERI-MANDALÀ, NOTO, *G.* **43** I, 514).

Kohlensäure-diäthylester-methylimid $C_6H_{13}O_2N$ = $CH_3\cdot N:C(O\cdot C_2H_5)_2$. *B.* Aus Kohlensäure-diäthylester-imid und Methyljodid in Gegenwart von konz. K_2CO_3-Lösung (SCHENCK, *Ar.* **249**, 469; *H.* **77**, 342). Wurde nicht rein erhalten. — Gibt mit alkoh. Ammoniak bei 130—140° Methylguanidin, mit alkoh. Methylaminlösung bei 100° N.N'.N''-Trimethylguanidin (SCH., *Ar.* **249**, 469, 470; *H.* **77**, 342, 363). Einw. von Dimethylamin: SCH., *Ar.* **249**, 469; *H.* **77**, 381.

N.N'.N''-Trimethyl-guanidin $C_4H_{11}N_3$ = $CH_3\cdot N:C(NH\cdot CH_3)_2$ *(S. 77).* *B.* Durch Einw. von Methylamin auf Kohlensäure-diäthylester-methylimid oder Dithiokohlensäure-dimethylester-methylimid (SCHENCK, *Ar.* **249**, 469, 471; *H.* **77**, 342, 363, 364). Mechanismus der Bildung aus N.N'-Dimethyl-thioharnstoff und Methylamin in Gegenwart von HgO: SCH., *Ar.* **249**, 473; *H.* **77**, 361. N.N'.N''-Trimethyl-guanidin entsteht neben N.N'-Dimethyl-guanidin bei der Einw. von alkoh. Ammoniak auf N.N'-Dimethyl-thioharnstoff in Gegenwart von HgO (SCH., *Ar.* **249**, 474). Aus Methylamin und N.N'.S-Trimethyl-isothioharnstoff-hydrojodid oder N.N'-Dimethyl-S-äthyl-isothioharnstoff-hydrojodid in Alkohol (SCH., *Ar.* **249**, 479; *H.* **77**, 365). Bei der Einw. von Methylamin auf N.N.N'.S-Tetramethyl-isothioharnstoff-hydrojodid (SCH., *H.* **77**, 376) oder auf die Methyljodidverbindung des N.N.N'.N'-Tetramethyl-thioharnstoffs (SCH., *H.* **77**, 388). Aus Dimethylkreatinin $CH_3\cdot N:C\langle{N(CH_3)\cdot CH_2 \atop N(CH_3)\cdot CO}$ (Syst. No. 3587) bei der Oxydation mit alkal. $KMnO_4$-Lösung (KUNZE, *Ar.* **248**, 590). — $C_4H_{11}N_3 + HI$. Nadeln. Bleibt bis 290° unverändert; sehr wenig löslich in Alkohol (SCH.,

Ar. **249**, 479; *H.* **77**, 366). — $C_4H_{11}N_3 + HCl + AuCl_3$ (K.; SCH., *Ar.* **249**, 474; *H.* **77**, 361). — $2C_4H_{11}N_3 + 2HCl + PtCl_4$ (K.; SCH., *Ar.* **249**, 474; *H.* **77**, 364).

N.N.N'.N''-Tetramethyl-guanidin $C_5H_{13}N_3 = (CH_3)_2N \cdot C(:N \cdot CH_3) \cdot NH \cdot CH_3$. *B.* Aus Dimethylamin und N.N'.S-Trimethyl-isothioharnstoff in Alkohol bei gewöhnlicher Temperatur (SCHENCK, *Ar.* **249**, 480; *H.* **77**, 373). Neben N.N'.N''-Trimethyl-guanidin beim Erhitzen von N.N'.S-Trimethyl-isothioharnstoff-hydrojodid oder N.N'-Dimethyl-S-äthyl-isothioharnstoff-hydrojodid mit alkoh. Dimethylaminlösung auf 100° (SCH., *H.* **77**, 374). — Pikrat $C_5H_{13}N_3 + C_6H_3O_7N_3$. F: 158—160°. — $C_5H_{13}N_3 + HCl + AuCl_3$. Nadeln (aus Wasser). F: 115—117°.

Pentamethylguanidin $C_6H_{15}N_3 = (CH_3)_2N \cdot C(:N \cdot CH_3) \cdot N(CH_3)_2$. *B.* Aus N.N.N'.S-Tetramethyl-isothioharnstoff und Dimethylamin in absolut-alkoholischer Lösung bei gewöhnlicher Temperatur (SCHENCK, *H.* **77**, 386). — Pikrat. F: 160—162°. — $C_6H_{15}N_3 + HCl + AuCl_3$. Nädelchen (aus Wasser). F: 130—132°.

Thiokohlensäure-methylimid, Methylisothiocyanat, Methylsenföl $C_2H_3NS = CH_3 \cdot N:CS$ *(S. 77)*. *B.* Methylsenföl entsteht aus Methylrhodanid bei Gegenwart von CdI_2 schon bei 20° (SMITS, VIXSEBOXSE, *C.* **1914** II, 820). Durch Einw. von Chlorameisensäureäthylester auf methyldithiocarbamidsaures Kalium in Wasser (KALUZA, *M.* **33**, 364). — Zur Darstellung aus Methylamin und CS_2 nach DELÉPINE (*Bl.* [4] **3**, 642) vgl. a. BEHREND, BREMER, *A.* **378**, 192. — F: 35,93°; Kp_{756}: 117,5° (korr.) (GILLIS, *Chem. Weekbl.* **15** [1918], 57, 65). Fließdruck bei 15—20°: KURNAKOW, SHEMTSCHUSHNY, Ж. **45**, 1034; *C.* **1913** II, 1725. n_D^{40}: 1,5245 (G., *Chem. Weekbl.* **15**, 67). Thermische Analyse des binären Systems mit Methylrhodanid und des ternären Systems mit Methylrhodanid und Trithiocyanursäure-trimethylester: G.; der binären Systeme mit Camphen und Naphthalin: KU., JEFREMOW, Ж. **44**, 1995; *C.* **1913** I, 771. Siedepunkte und Brechungsindices von Gemischen mit Methylrhodanid: G. — Aus 2 Mol Methylsenföl und 1 Mol Hydrazinhydrat in Alkohol entsteht N.N'-Bis-[methyl-thiocarbaminyl]-hydrazin (BUSCH, LOTZ, *J. pr.* [2] **90**, 262). Methylsenföl gibt mit Stickstoffwasserstoffsäure Methyl-thiocarbamidsäureazid (S. 334) (OLIVERI-MANDALÀ, *G.* **44** I, 672). Durch Einw. von Natriummethylat in Methanol entsteht ein Natriumsalz, das bei Behandlung mit Methyljodid Thiokohlensäure-O.S-dimethylester-methylimid liefert (DELÉPINE, *Bl.* [4] 7, 725).

Thiokohlensäure-O.S-dimethylester-methylimid $C_4H_9ONS = CH_3 \cdot N:C(O \cdot CH_3) \cdot S \cdot CH_3$. *B.* Durch Einw. von Methyljodid auf das aus Methylsenföl und Natriummethylat in Methanol entstehende Natriumsalz (DELÉPINE, *Bl.* [4] **7**, 725). — Stark riechendes Öl. Kp: 142—144°. D_4^0: 1,0654. D_4^{19}: 1,0457. n_D^{20}: 1,4846. Kaum löslich in Wasser, mischbar mit organischen Lösungsmitteln. Löslich in verd. Säuren; verhält sich gegen Lackmus und Phenolphthalein neutral, gegen Helianthin wie eine einsäurige Base. — Wird beim Kochen mit Säuren in Methylamin und Thiokohlensäure-O.S-dimethylester gespalten. — Pikrat $C_4H_9ONS + C_6H_3O_7N_3$. F: 110°.

Thiokohlensäure-O-methylester-S-äthylester-methylimid $C_5H_{11}ONS = CH_3 \cdot N: C(O \cdot CH_3) \cdot S \cdot C_2H_5$. *B.* Durch Einw. von Methyljodid auf das aus Methylsenföl und Natriumäthylat in Alkohol entstehende Additionsprodukt (DELÉPINE, *Bl.* [4] **7**, 725). — Stark riechendes Öl. Kp: 158—160°; D_4^0: 1,0320; D_4^{19}: 1,0125; $n_D^{20,5}$: 1,4819 (D., *Bl.* [4] **7**, 727; vgl. *A. ch.* [8] **25**, 558). Kaum löslich in Wasser, mischbar mit organischen Lösungsmitteln. — Wird durch Säuren in Methylamin und Thiokohlensäure-O-methylester-S-äthylester gespalten. — Pikrat $C_5H_{11}ONS + C_6H_3O_7N_3$. F: 100°.

N.N'.S-Trimethyl-isothioharnstoff $C_4H_{10}N_2S = CH_3 \cdot N:C(S \cdot CH_3) \cdot NH \cdot CH_3$. *B.* Das Hydrojodid entsteht aus N.N'-Dimethyl-thioharnstoff und Methyljodid in Alkohol (SCHENCK, *Ar.* **249**, 478; *H.* **77**, 365); Geschwindigkeit dieser Reaktion bei 25°: GOLDSCHMIDT, HOUGEN, *Z. El. Ch.* **22**, 343. — Krystallmasse; leicht löslich in Alkohol (SCH.). — Der freie N.N'.S-Trimethyl-isothioharnstoff liefert bei gewöhnlicher Temperatur mit alkoh. Ammoniak N.N'-Dimethyl-guanidin (SCH., *Ar.* **249**, 477), mit alkoh. Dimethylaminlösung N.N.N'.N''-Tetramethyl-guanidin (SCH., *Ar.* **249**, 480; *H.* **77**, 373). Das Hydrojodid gibt mit alkoh. Methylaminlösung bei gewöhnlicher Temperatur N.N'.N''-Trimethyl-guanidin (SCH., *Ar.* **249**, 479), mit alkoh. Dimethylaminlösung bei 100° N.N.N'.N''-Tetramethyl-guanidin und N.N'.N''-Trimethyl-guanidin (SCH., *H.* **77**, 374). — Hydrojodid. F: 210—212°; schwer löslich in absol. Alkohol (SCH.). — $C_4H_{10}N_2S + HCl + AuCl_3$. Nadeln. F: ca. 122° (SCH.). — $2C_4H_{10}N_2S + 2HCl + PtCl_4$. Nadeln und Tafeln. Zersetzt sich bei 192—194° (SCH.).

N.N.N'.S-Tetramethyl-isothioharnstoff $C_5H_{12}N_2S = (CH_3)_2N \cdot C(:N \cdot CH_3) \cdot S \cdot CH_3$. *B.* Das Hydrojodid entsteht aus N.N.N'-Trimethyl-thioharnstoff und Methyljodid in absol. Alkohol (DELÉPINE, *Bl.* [4] **7**, 990; SCHENCK, *H.* **77**, 357); Geschwindigkeit dieser Reaktion bei 25°: GOLDSCHMIDT, HOUGEN, *Z. El. Ch.* **22**, 343. — Stark riechende Flüssigkeit. Kp: 176°; D_4^0: 1,0194; D_4^{16}: 1,0061 (D., *Bl.* [4] **7**, 993); D_4^{18}: 1,0045; D_4^{37}: 0,9966; n_D^{16}: 1,5165; n_D^{37}: 1,5103 (D., *A. ch.* [8] **25**, 559). Löslich in 20 Tln. kaltem Wasser; wird aus der Lösung durch Alkalien

wieder abgeschieden (D., *Bl.* [4] 7, 993). — Der freie Tetramethylisothioharnstoff gibt mit alkoh. Dimethylaminlösung bei gewöhnlicher Temperatur Pentamethylguanidin (SCH., *H.* 77, 386). Das Hydrojodid gibt mit alkoh. Ammoniak bei 100° N.N.N'-Trimethyl-guanidin (SCH., *H.* 77, 357), mit alkoh. Methylaminlösung bei 100° N.N'.N''-Trimethyl-guanidin und Dimethylamin (SCH., *H.* 77, 377). — Hydrojodid. Schwach brauner Sirup; wurde nur einmal krystallinisch erhalten (SCH., *H.* 77, 357). — Pikrat $C_5H_{12}N_2S+C_6H_3O_7N_3$. F: 99,5° (D., *Bl.* [4] 7, 993).

N.N'-Dimethyl-S-äthyl-isothioharnstoff $C_5H_{12}N_2S = CH_3\cdot NH\cdot C(:N\cdot CH_3)\cdot S\cdot C_2H_5$. *B.* Das Hydrojodid entsteht aus N.N'-Dimethyl-thioharnstoff und Äthyljodid in absol. Alkohol bei gewöhnlicher Temperatur (SCHENCK, *Ar.* **249**, 476; *H.* 77, 353). — Ölig. — Durch Einw. von alkoh. Ammoniak auf den freien N.N'-Dimethyl-S-äthyl-isothioharnstoff oder auf das Hydrojodid bei 100° entsteht N.N'-Dimethyl-guanidin; das Hydrojodid liefert mit alkoh. Methylaminlösung bei Zimmertemperatur N.N'.N''-Trimethyl-guanidin, mit alkoh. Dimethylaminlösung bei 100° N.N'.N''-Trimethyl-guanidin und N.N.N'.N''-Tetramethyl-guanidin (SCH., *Ar.* **249**, 476; *H.* 77, 353, 366, 375). — Hydrojodid. Krystalle (aus Alkohol + Äther). F: ca. 100°; leicht löslich in Alkohol (SCH.).

Dithiokohlensäure-dimethylester-methylimid $C_4H_9NS_2 = CH_3\cdot N:C(S\cdot CH_3)_2$ *(S. 78).* D_4^{11}: 1,1279; D_4^{15}: 1,1248; n_D^{11}: 1,5674; n_D^{15}: 1,5646 (DELÉPINE, *A. ch.* [8] **25**, 558). — Liefert mit alkoh. Ammoniak bei 130—140° Methylguanidin, mit Methylamin in Alkohol bei 100° N.N'.N''-Trimethyl-guanidin, mit Dimethylamin in Alkohol bei 100° N.N.N'-Trimethylharnstoff (SCHENCK, *Ar.* **249**, 471; *H.* 77, 364, 383).

Dithiokohlensäure-methylester-äthylester-methylimid $C_5H_{11}NS_2 = CH_3\cdot N:C(S\cdot CH_3)\cdot S\cdot C_2H_5$ *(S. 78).* D_4^{13}: 1,0798; n_D^{13}: 1,5517 (DELÉPINE, *A. ch.* [8] **25**, 558).

Dithiokohlensäure-diäthylester-methylimid $C_6H_{13}NS_2 = CH_3\cdot N:C(S\cdot C_2H_5)_2$ *(S. 78).* D_4^{12}: 1,0489; $D_4^{16,5}$: 1,0436; n_D^{12}: 1,5397; $n_D^{16,5}$: 1,5365 (DELÉPINE, *A. ch.* [8] **25**, 558).

e) Methylaminderivate von weiteren Oxy- und Oxocarbonsäuren.

β-Oxy-buttersäure-methylamid $C_5H_{11}O_2N = CH_3\cdot CH(OH)\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH\cdot CH_3$. *B.* Neben β-Methylamino-buttersäure bei Einw. von alkoh. Methylaminlösung auf β-Chlorbuttersäure bei 100° (SCHEIBLER, MAGASANIK, *B.* **48**, 1813).

Tartronsäure-bis-methylamid $C_5H_{10}O_3N_2 = HO\cdot CH(CO\cdot NH\cdot CH_3)_2$. *B.* Aus Tartronsäuredimethylester oder -diäthylester und wäßr. Methylaminlösung (FILIPPO, *R.* **29**, 121). — Nadeln oder Täfelchen (aus wäßr. Alkohol). F: 153—154°.

Monomethylamid der d-Äpfelsäure, „d-β-Methyl-malamidsäure" $C_5H_9O_4N = CH_3\cdot NH\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH(OH)\cdot CO_2H$. *B.* Neben linksdrehender Methylaminobernsteinsäure bei der Einw. von Methylamin auf l-Brombernsteinsäure in Alkohol (LUTZ, *Ph. Ch.* **70**, 258). — Sirup. $[\alpha]_D$: +13,5° (in Wasser; c = 1,9). — Wird durch siedendes Barytwasser in Methylamin und d-Äpfelsäure gespalten. — $AgC_5H_8O_4N$.

β-Methylimino-buttersäureäthylester bezw. **β-Methylamino-crotonsäureäthylester** $C_7H_{13}O_2N = CH_3\cdot N:C(CH_3)\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ bezw. $CH_3\cdot NH\cdot C(CH_3):CH\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ *(S. 80).* Gibt mit α.β-Dichlor-diäthyläther auf dem Wasserbade 1.2.6-Trimethyl-4-[chlormethyl]-1.4-dihydro-pyridin-dicarbonsäure-(3.5)-diäthylester (BENARY, *B.* **44**, 493).

Acetonoxalsäure-methylimid-nitril, α-Methylimino-β-acetyl-propionitril $C_6H_8ON_2 = CH_3\cdot CO\cdot CH_2\cdot C(:N\cdot CH_3)\cdot CN$. *B.* Durch Einw. von konzentrierter wäßriger KCN-Lösung auf eine wäßr. Lösung der Dimethylsulfatverbindung des 5-Methyl-isoxazols (MUMM, BERGELL, *B.* **45**, 3049). — Krystalle (aus Wasser). F: 68°. Leicht löslich in Alkohol, Eisessig, Benzol, Äther. Besitzt basische und saure Eigenschaften. — Gibt bei Behandlung der äther. Lösung mit verd. Salzsäure Acetonoxalsäureamid $CH_3\cdot CO\cdot CH_2\cdot CO\cdot CO\cdot NH_2$, bei Einw. von verd. Natronlauge Oxamid, Aceton und Methylamin. — Gibt mit $FeCl_3$ nach einiger Zeit Rotfärbung.

β-Methylimino-α-chloracetyl-buttersäureäthylester bezw. **β-Methylamino-α-chloracetyl-crotonsäureäthylester** $C_9H_{14}O_3NCl = CH_3\cdot N:C(CH_3)\cdot CH(CO\cdot CH_2Cl)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ bezw. $CH_3\cdot NH\cdot C(CH_3):C(CO\cdot CH_2Cl)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus β-Methylamino-crotonsäureäthylester und Chloracetylchlorid in Äther in Gegenwart von Pyridin (BENARY, SILBERMANN, *B.* **46**, 1372). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 50,5—51°. Leicht löslich in Alkohol und Äther, unlöslich in Wasser. — Spaltet beim Erhitzen auf 140° Äthylchlorid ab. Liefert bei der Einw. von alkoh. Kalilauge 4-Oxy-1.2-dimethyl-pyrrol-carbonsäure-(3)-äthylester in Form äußerst hygroskopischer Krystalle, die bei Einw. von salpetriger Säure in 4-Oxo-5-oximino-1.2-dimethyl-4.5-dihydro-pyrrol-carbonsäure-(3)-äthylester übergehen.

Mesoxalsäure-mono-methylamid $C_4H_5O_4N = CH_3\cdot NH\cdot CO\cdot CO\cdot CO_2H$ oder **Methyl-imino-malonsäure** $C_4H_5O_4N = CH_3\cdot N:C(CO_2H)_2$ *(S. 81)*. Zur Konstitution vgl. BILTZ, *B.* **43**, 1603.

Diazomalonsäure-methylester-methylamid $C_5H_7O_3N_3 = CH_3\cdot NH\cdot CO\cdot C(:N:N)\cdot CO_2\cdot CH_3$. Zur Konstitution vgl. DIMROTH, *A.* **373**, 342 [1]). — *B.* Aus 5-Oxy-1-methyl-1.2.3-triazol-carbonsäure-(4)-methylester (Syst. No. 3939) beim Schmelzen (D., *A.* **364**, 223). Geschwindigkeit und Gleichgewicht dieser Reaktion in verschiedenen Lösungsmitteln: DIMROTH, *A.* **399**, 105, 117. — Gelbe Nadeln (aus Wasser). F: 75°; ziemlich schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol, Benzol, schwer in Ligroin (D., *A.* **364**, 224). Bei 18° lösen 100 g Methanol 49,6 g, 100 g Benzylalkohol 50,6 g, 100 g Aceton 45,7 g, 100 g Essigester 26,2 g, 100 g Äthylnitrat 33,2 g, 100 g Nitrobenzol 35,8 g (D., *A.* **399**, 108). Die wäßr. Lösung reagiert neutral (D., *A.* **364**, 224). — Wird langsam durch Natronlauge, sofort durch Natriumäthylat in Alkohol wieder in 5-Oxy-1-methyl-1.2.3-triazol-carbonsäure-(4)-methylester übergeführt (D., *A.* **364**, 224). Gibt mit PCl_5 auf dem Wasserbad 5-Chlor-1-methyl-1.2.3-triazol-carbonsäure-(4)-methylester (*Hptw.*, Syst. No. 3899) (D., *A.* **364**, 224).

Diäthoxymalonsäure-bis-methylamid $C_9H_{18}O_4N_2 = (C_2H_5\cdot O)_2C(CO\cdot NH\cdot CH_3)_2$. *B.* Aus Methylamin und Diäthoxymalonsäurediäthylester (VAN PROOYE, *R.* **34**, 337). — Krystalle (aus Benzol). F: 170°. Leicht löslich in Wasser, Alkohol, heißem Benzol, sehr wenig in Äther, fast unlöslich in Petroläther. — Reagiert nicht mit Phosgen.

Methoxy-[carbäthoxyamino]-malonsäure-methylamid-ureid $C_9H_{16}O_6N_4 = H_2N\cdot CO\cdot NH\cdot CO\cdot C(O\cdot CH_3)(NH\cdot CO_2\cdot C_2H_5)\cdot CO\cdot NH\cdot CH_3$. *B.* Aus 5-Methoxy-2.4.6-trioxo-5-[carbäthoxyamino]-1-methyl-hexahydropyrimidin (Syst. No. 3627) und alkoh. Ammoniak beim Eindunsten (BILTZ, *A.* **404**, 217). — Blättchen (aus Wasser). F: 177°. — Spaltet beim Erwärmen mit konz. Natronlauge Methylamin ab.

Methoxy-[carbäthoxyamino]-malonsäure-methylamid-methylureid $C_{10}H_{18}O_6N_4 = CH_3\cdot NH\cdot CO\cdot NH\cdot CO\cdot C(O\cdot CH_3)(NH\cdot CO_2\cdot C_2H_5)\cdot CO\cdot NH\cdot CH_3$. *B.* Aus 5-Methoxy-2.4.6-trioxo-5-[carbäthoxyamino]-1-methyl-hexahydropyrimidin (Syst. No. 3627) und alkoholischer Methylaminlösung (BILTZ, *A.* **404**, 217). — Tafeln (aus Wasser). F: 208° (korr., Zers.). Leicht löslich in Chloroform, Eisessig, Alkohol, weniger in Wasser, Aceton, Essigester, unlöslich in Äther. — Beständig gegen verd. Salzsäure. Wird durch heiße $Ba(OH)_2$-Lösung unter Bildung von Mesoxalsäure gespalten.

Äthoxy-[carbomethoxyamino]-malonsäure-methylamid-methylureid $C_{10}H_{18}O_6N_4 = CH_3\cdot NH\cdot CO\cdot NH\cdot CO\cdot C(O\cdot C_2H_5)(NH\cdot CO_2\cdot CH_3)\cdot CO\cdot NH\cdot CH_3$. *B.* Aus 5-Äthoxy-2.4.6-trioxo-5-[carbomethoxyamino]-1-methyl-hexahydropyrimidin (Syst. No. 3627) und alkoh. Methylaminlösung (BILTZ, *A.* **404**, 218). — Blättchen. F: 214° (korr.).

Äthoxy-[carbäthoxyamino]-malonsäure-methylamid-ureid $C_{10}H_{18}O_6N_4 = H_2N\cdot CO\cdot NH\cdot CO\cdot C(O\cdot C_2H_5)(NH\cdot CO_2\cdot C_2H_5)\cdot CO\cdot NH\cdot CH_3$. *B.* Aus 5-Äthoxy-2.4.6-trioxo-5-[carbäthoxyamino]-1-methyl-hexahydropyrimidin (Syst. No. 3627) und konzentriertem, wäßrigem oder alkoholischem Ammoniak (BILTZ, *A.* **404**, 215). — Tafeln (aus Wasser). F: 198° (korr., Zers.). Ziemlich leicht löslich in Wasser, Alkohol, Aceton, Chloroform, Essigester, unlöslich in Benzol und Äther. — Beständig gegen konz. Salzsäure. Spaltet mit konz. Natronlauge Methylamin ab.

Äthoxy-[carbäthoxyamino]-malonsäure-methylamid-methylureid $C_{11}H_{20}O_6N_4 = CH_3\cdot NH\cdot CO\cdot NH\cdot CO\cdot C(O\cdot C_2H_5)(NH\cdot CO_2\cdot C_2H_5)\cdot CO\cdot NH\cdot CH_3$. *B.* Aus 5-Äthoxy-2.4.6-trioxo-5-[carbäthoxyamino]-1-methyl-hexahydropyrimidin (Syst. No. 3627) und alkoh. Methylaminlösung (BILTZ, *A.* **404**, 216). — Täfelchen (aus Wasser). F: 190° (korr., Zers.). Leicht löslich in Aceton, weniger in Wasser, Alkohol, Essigester, Chloroform, unlöslich in Äther.

Phoronsäure-monomethylamid $C_{12}H_{21}O_4N = CH_3\cdot NH\cdot CO\cdot C(CH_3)_2\cdot CH_2\cdot CO\cdot CH_2\cdot C(CH_3)_2\cdot CO_2H$. *B.* Das Methylaminsalz entsteht aus Phoronsäureanhydrid (S. 286) durch Einw. von alkoh. Methylaminlösung bei gewöhnlicher Temperatur (MILIKAN, *R.* **31**, 295). — Methylaminsalz $CH_5N + C_{12}H_{21}O_4N$. Nadeln (aus absol. Alkohol). F: 116—118° (Zers.). Geht beim Erhitzen über den Schmelzpunkt in Phoronsäure-anhydro-monomethylamid (s. u.) über.

Phoronsäure-anhydro-monomethylamid $C_{12}H_{19}O_3N =$

$$\begin{array}{l}(CH_3)_2C\text{——}CH_2\diagdown\ \ \diagup CH_2\cdot C(CH_3)_2 \\ \quad |\qquad\qquad\qquad C\qquad\qquad | \\ \quad CO\cdot N(CH_3)\diagup\ \ \diagdown O\text{——}CO\end{array}$$

B. Aus dem Methylaminsalz des Phoronsäuremonomethylamids (s. o.) durch Erhitzen über den Schmelzpunkt (MILIKAN, *R.* **31**, 296). — Nadeln (aus absol. Alkohol). F: 110°. Leicht löslich in Alkohol, Wasser, Benzol, heißem Petroläther.

---

[1]) Vgl. auch den Artikel Diazomethan, Ergw. Bd. I, S. 318.

Phoronsäure-anhydro-bis-methylamid $C_{13}H_{22}O_2N_2$ =

$$\begin{array}{l}(CH_3)_2C\text{———}CH_2\diagdown\ \ \ \diagup CH_2\text{———}C(CH_3)_2 \\ \quad | \qquad\qquad\qquad\quad C \qquad\qquad\qquad\quad | \\ \quad CO\cdot N(CH_3)\diagup\ \ \ \diagdown N(CH_3)\cdot CO\end{array}$$

. *B.* Aus Phoronsäuredimethylester oder Phoronsäureanhydrid und alkoh. Methylaminlösung bei 100° (MILIKAN, *R.* **31**, 2?5). — Krystalle (aus Petroläther). F: 136—137°. Ziemlich leicht löslich in Alkohol, Chloroform, schwerer in Wasser. — Spaltet beim Erwärmen mit verd. Kalilauge Methylamin ab.

f) Methylaminderivate von anorganischen Säuren.

Unterchlorigsäure-dimethylamid, N-Chlor-dimethylamin, Dimethylchloramin $C_2H_6NCl = (CH_3)_2NCl$ *(S. 82)*. Über Bildung bei der Einw. von Chlorkalk auf salzsaures Trimethylamin vgl. MEISENHEIMER, *B.* **46**, 1154. — Bei Einw. von fein verteiltem Silber entstehen Tetramethyldiaminomethan und Dimethylaminhydrochlorid (KAHN, Diss. [München 1904], S. 90).

N.N-Dichlor-methylamin, Methyldichloramin $CH_3NCl_2 = CH_3\cdot NCl_2$ *(S. 82)*. Über Bildung bei der Einw. von Chlorkalk auf salzsaures Trimethylamin vgl. MEISENHEIMER, *B.* **46**, 1154. — Entwickelt bei Einwirkung von Natrium ein aus Stickstoff und Kohlenwasserstoff bestehendes Gas (OTT, *B.* **45**, 2923). Einw. von flüssigem Ammoniak: STÄHLER, *B.* **47**, 913.

Äthansulfonsäure-methylamid $C_3H_9O_2NS = CH_3\cdot NH\cdot SO_2\cdot C_2H_5$ *(S. 83)*. *B.* Aus Äthansulfonsäurechlorid und wäßr. Methylaminlösung (FRANCHIMONT, *C.* **1913** II, 1960; **1914** I, 459). — F: 3—7°.

Oxalsäure-bis-[methyl-äthansulfonyl-amid] $C_8H_{16}O_6N_2S_2 = C_2H_5\cdot SO_2\cdot N(CH_3)\cdot CO\cdot CO\cdot N(CH_3)\cdot SO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus Äthansulfonsäure-methylamid und Oxalylchlorid in siedendem Benzol (FRANCHIMONT, *C.* **1913** II, 1960; **1914** I, 459). — Krystalle (aus Benzol). F: 144°. Löslich in Chloroform, schwer löslich in Wasser, Alkohol, Äther.

Schwefelsäure-monomethylamid, Methylamin-N-sulfonsäure, N-Methylsulfamidsäure $CH_5O_3NS = CH_3\cdot NH\cdot SO_3H$. *B.* Aus fluorsulfonsaurem Kalium und wäßr. Methylaminlösung (TRAUBE, BREHMER, *B.* **52**, 1288). — Nadeln (aus Alkohol). F: 181°; zersetzt sich bei 196°; sehr leicht löslich in Wasser, schwerer in kaltem Alkohol, unlöslich in Äther und Chloroform (T., B.). — Gibt mit salpetriger Säure N-Nitroso-methylamin-N-sulfonsäure (T., B.). Reagiert mit HOCl unter Gasentwicklung und Bildung von H_2SO_4 (T., v. DRAHTEN, *B.* **51**, 115). — Ammoniumsalz. Hygroskopische Blättchen (aus Alkohol). Sehr leicht löslich in Wasser (T., B.). — KCH_4O_3NS. Blättchen. Sehr leicht löslich in Wasser, kaum löslich in Alkohol (T., B.). — $Ba(CH_4O_3NS)_2 + H_2O$. Krystalle (aus Wasser) (T., B.). — $Pb(CH_4O_3NS)_2$. Blättchen (aus Wasser + Alkohol). Leicht löslich in Wasser (T., B.).

Salpetrigsäure-dimethylamid, N-Nitroso-dimethylamin, Dimethylnitrosamin $C_2H_6ON_2 = (CH_3)_2N\cdot NO$ *(S. 84)*. *B.* Aus Dimethylammoniumnitrit bei 60° (RAY, RAKSHIT, *Soc.* **99**, 1473). — D_4^{20}: 1,0059; D_4^{30}: 0,9965; D_4^{45}: 0,9813; D_4^{60}: 0,9654; D_4^{75}: 0,9491; Oberflächenspannung zwischen 20° (38,97 dyn/cm) und 75° (31,80 dyn/cm): TURNER, MERRY, *Soc.* **97**, 2074; zur Oberflächenspannung vgl. auch MORGAN, STONE, *Am. Soc.* **35**, 1518. — $2C_2H_6ON_2 + 2HBr + PtBr_4$. Rote, nadelförmige Prismen (GUTBIER, RAUSCH, *J. pr.* [2] **88**, 416).

Oxalsäure-bis-[nitrosomethylamid], N.N'-Dinitroso-N.N'-dimethyl-oxamid $C_4H_6O_4N_4 = CH_3\cdot N(NO)\cdot CO\cdot CO\cdot N(CH_3)\cdot NO$. *B.* Beim Einleiten von Stickoxyden unter Kühlung in eine Suspension von N.N'-Dimethyl-oxamid in Eisessig (BACKER, *Soc.* **101**, 593). — Gelbrote Krystalle. F: ca. 66° (korr., Zers.). Fast unlöslich in kaltem Wasser, etwas löslich in Petroläther, leicht löslich in Alkohol, sehr leicht in Äther, Benzol, Chloroform, Aceton. Besitzt einen schwachen Geruch, reizt die Schleimhäute. — Sehr zersetzlich. Gibt bei der elektrolytischen Reduktion in essigsaurer Lösung geringe Mengen eines Hydrazids, das mit Benzaldehyd die Verbindung $C_6H_5\cdot CH:N\cdot N(CH_3)\cdot CO\cdot CO\cdot N(CH_3)\cdot N:CH\cdot C_6H_5$ liefert. Liefert mit methylalkoholischer Kalilauge Diazomethan und Kaliumoxalat. Beim Einleiten von NH_3 in die äther. Lösung entstehen Oxamid und Diazomethan; analog verläuft die Einw. von Anilin, Hydrazinhydrat und Phenylhydrazin.

Bernsteinsäure-bis-[nitrosomethylamid], N.N'-Dinitroso-N.N'-dimethyl-succinamid $C_6H_{10}O_4N_4 = CH_3\cdot N(NO)\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO\cdot N(CH_3)\cdot NO$. *B.* Beim Einleiten von Stickoxyden in eine Lösung von Bernsteinsäure-bis-methylamid in Eisessig (BACKER, *Soc.* **101**, 596). — Rötlichgelbe Tafeln (aus Äther). F: 110° (korr., Zers.). Sehr wenig löslich in kaltem Wasser, schwer in Petroläther, Alkohol, Äther, leicht in Benzol, Eisessig, Chloroform. — Zersetzt sich allmählich beim Aufbewahren. Färbt sich im Licht oberflächlich grün. Gibt bei der elektrolytischen Reduktion ein Hydrazid, das sich mit Benzaldehyd zur Verbindung $[C_6H_5\cdot CH:N\cdot N(CH_3)\cdot CO\cdot CH_2—]_2$ kondensiert. Liefert mit methylalkoholischer Kalilauge Diazomethan und Kaliumsuccinat. Beim Einleiten von NH_3 in die äther. Lösung entstehen Diazomethan und Succinamid; analog verläuft die Einw. von Hydrazinhydrat und Phenylhydrazin.

N-Nitroso-N-methyl-carbamidsäureäthylester, N-Nitroso-N-methyl-urethan $C_4H_8O_3N_2 = CH_3\cdot N(NO)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ *(S. 85)*. Absorptionsspektrum in Äther: HANTZSCH, LIFSCHITZ, *B.* **45**, 3030. — Einwirkung von Na_3AsO_3 in Wasser: GUTMANN, *B.* **48**, 60. — Zur Giftigkeit vgl. NIRDLINGER, ACREE, *Am.* **43**, 372 (vgl. a. Ergw. Bd. I, S. 320 über Giftwirkung des Diazomethans).

N-Nitroso-N-methyl-harnstoff $C_2H_5O_2N_3 = CH_3\cdot N(NO)\cdot CO\cdot NH_2$ *(S. 85)*. *Darst.* Man versetzt eine Lösung von 44,4 g Methylharnstoff und 43,2 g $NaNO_2$ in 400 cm^3 Wasser unter Eiskühlung mit einer Lösung von 30 g H_2SO_4 in 150 cm^3 Wasser (WERNER, *Soc.* **115**, 1096). — Farblose oder fast farblose Krystalle (aus Äther); F: 121° (Zers.); leicht löslich in Alkohol, Aceton, Äther, ziemlich in Benzol, Chloroform, unlöslich in kaltem Wasser (W.). — Zersetzt sich bei längerem Aufbewahren (W.). Färbt sich im Sonnenlicht schwach grün (W.). Zerfällt beim Erhitzen auf den Schmelzpunkt in Stickstoff, Wasser und Methylisocyanat bezw. Trimethylisocyanursäure (W.). Liefert bei der elektrolytischen Reduktion in verdünnt-schwefelsaurer Lösung an einer Zinnkathode (BACKER, *R.* **32**, 46) oder bei der Reduktion mit Zinkstaub und Essigsäure (YOUNG, OATES, *Soc.* **79**, 662; vgl. BRÜNING, *A.* **253**, 7) 2-Methyl-semicarbazid (isoliert als 2-Methyl-1-benzal-semicarbazid, Syst. No. 632). Gibt bei Einw. von konzentrierter wäßriger Kalilauge oder von Natriumäthylat in Alkohol Diazomethan (W.). Liefert mit alkoh. Ammoniak bei 0° Ammoniumcyanat, Harnstoff, Methylharnstoff und wenig N.N-Dimethyl-harnstoff (W.). Gibt beim Kochen mit Alkohol Allophansäure-äthylester (W.).

N-Nitroso-methylamin-N-sulfonsäure $CH_4O_4N_2S = CH_3\cdot N(NO)\cdot SO_3H$. *B.* Das Kaliumsalz entsteht aus N-Methyl-sulfamidsäure und Kaliumnitrit in Wasser (TRAUBE, BREHMER, *B.* **52**, 1289). — $KCH_3O_4N_2S$. Krystalle (aus Wasser + Alkohol). Verpufft beim Erhitzen oder durch Schlag. Zersetzt sich an der Luft. Liefert durch Reduktion mit Zinkstaub und Essigsäure und nachfolgende Hydrolyse Methylhydrazin. Zersetzt sich bei Einw. von Natronlauge unter Gasentwicklung.

Salpetersäure-dimethylamid, N-Nitro-dimethylamin, Dimethylnitramin $C_2H_6O_2N_2 = (CH_3)_2N\cdot NO_2$ *(S. 85)*. Zur Bildung aus Benzolsulfonsäuredimethylamid und Salpetersäure (D: 1,48) (VAN ROMBURGH, *R.* **3**, 9) vgl. BACKER, *R.* **31**, 150. — Gibt bei der elektrolytischen Reduktion in schwefelsaurer Lösung an einer verzinnten Kupferkathode N.N-Dimethyl-hydrazin (B.).

N-Nitro-N-methyl-carbamidsäuremethylester $C_3H_6O_4N_2 = CH_3\cdot N(NO_2)\cdot CO_2\cdot CH_3$ *(S. 86)*. *B.* Aus N-Methyl-carbamidsäuremethylester und absol. Salpetersäure (FRANCHIMONT, KLOBBIE, *R.* **7**, 354; BACKER, *R.* **31**, 190). — F: 8°; Kp_{15}: 93—94°; Kp_{20}: 98—99° (B.). — Gibt bei der elektrolytischen Reduktion in schwefelsaurer Lösung an einer verzinnten Kupferkathode oder bei der Reduktion mit Zinkstaub und Essigsäure N-Methyl-hydrazin-N-carbonsäuremethylester (B.).

N-Nitro-N-methyl-harnstoff $C_2H_5O_3N_3 = CH_3\cdot N(NO_2)\cdot CO\cdot NH_2$.

Die im *Hptw.* *(S. 86)* unter dieser Formel aufgeführte Verbindung von DEGNER, v. PECHMANN (*B.* **30**, 652) ist als N′-Nitro-N-methyl-harnstoff (S. 333) erkannt worden (BACKER, *R.* **34**, 187).

B. N-Nitro-N-methyl-harnstoff entsteht neben N′-Nitro-N-methyl-harnstoff bei der Nitrierung von N-Methyl-harnstoff durch Eintragen des Nitrats in auf —15° abgekühlte konz. Schwefelsäure (BACKER, *R.* **34**, 192) oder durch Behandeln der Lösung in konz. Schwefelsäure mit Äthylnitrat (DEGNER, v. PECHMANN, *B.* **30**, 652). — Wurde nicht isoliert. Sein Vorhandensein folgt aus der Bildung von Methylnitramin bei der Einw. von Alkalien auf das Reaktionsprodukt (B.; vgl. a. D., v. P.).

2. Aminoäthan, Äthylamin $C_2H_7N = C_2H_5\cdot NH_2$ *(S. 87)*.

Bildung und physikalische Eigenschaften.

Bei der *Bildung* aus Äthylbromid und alkoh. Ammoniak steigt die Ausbeute an Äthylamin auf das 3-fache, wenn das Verhältnis $C_2H_5Br:NH_3$ von 1:1 auf 1:16 zunimmt (WERNER, *Soc.* **113**, 900; vgl. auch RAKSHIT, *Am. Soc.* **35**, 1782). Äthylamin entsteht durch Reduktion von Nitroäthan mit NaH_2PO_2 in alkoh. Lösung in Gegenwart von schwammigem Kupfer (MAILHE, MURAT, *Bl.* [4] **7**, 954) oder mit Eisen und $^1/_{36}$ der berechneten Menge Salzsäure bei 50° bis 60° (KRAUSE, *Ch. Z.* **40**, 810). Aus Nitroäthan durch gärende Hefe (NEUBERG, WELDE, *Bio. Z.* **62**, 473). Bei der Reduktion von Nitroäthylen mit Zinkstaub und Essigsäure (WIELAND, SAKELLARIOS, *B.* **52**, 900). Aus Äthylnitrit und Wasserstoff in Gegenwart von Nickel bei 125—130°, neben Äthylalkohol und NH_3 (NEOGI, CHOWDHURI, *Soc.* **111**, 902); in Gegenwart von Nickel bei 180—200° oder in Gegenwart von Kupfer bei 340° entstehen neben Äthylamin in der Hauptsache Diäthylamin und sehr wenig Triäthylamin (GAUDION, *A. ch.* [8] **25**, 135). Bei der Reduktion von Acetonitril in wäßr. Lösung mit Wasserstoff in Gegen-

wart von kolloidalem Palladium (SKITA, PAAL, D. R. P. 230724; C. **1911** I, 522; *Frdl.* **10**, 96). Über die Bildung von Äthylamin aus Acetonitril s. a. *Hptw. Bd. II, S. 184.* — Zur *Darstellung* aus Acetonitril mit Natrium und Alkohol vgl. RAKSHIT, *Am. Soc.* **35**, 445.

Äthylaminhydrobromid kann von den Hydrobromiden des Diäthylamins und des Triäthylamins getrennt werden durch Ausziehen mit Chloroform, in dem es schwer löslich ist, oder durch Behandeln mit Natronlauge in der Kälte, wobei zuerst $(C_2H_5)_3N$, dann $(C_2H_5)_2NH$ und schließlich $C_2H_5 \cdot NH_2$ freigemacht wird (WERNER, *Soc.* **113**, 900). Äthylamin, Diäthylamin und Triäthylamin können durch fraktionierte Destillation voneinander getrennt werden (GARNER, TYRER, *Soc.* **109**, 174).

E: —80,55° (TIMMERMANS, C. **1910** II, 442; **1914** I, 619). Kp_{760}: 16,6° (TI.); Kp_{734}: 15,4—15,5°; Kp_{4810}: 73,6° (BERTHOUD, *J. Chim. phys.* **15**, 11). Kritische Temp.: 183,2°; kritischer Druck: 55,54 Atm. (B.). D_4^0: 0,7057 (TI.); D_4^{-79}: 0,790 (JAEGER, *Z. anorg. Ch.* **101**, 87). Oberflächenspannung zwischen —74° (29,1 dyn/cm) und +9,9° (20,4 dyn/cm): J. Ultraviolette Absorption in alkoh. Lösung: BIELECKI, HENRI, *C. r.* **156**, 1861. Dielektr.-Konst. des Dampfes bei 99,8° und 1 Atm. Druck: 1,0042—1,0044 (POHRT, *Ann. Phys.* [4] **42**, 581). — 100 cm^3 einer 33⁰/₀igen wäßr. Äthylaminlösung lösen 0,59 g Kupferhydroxyd (TRAUBE, *B.* **44**, 3320). Verteilung von Äthylamin zwischen Wasser und Toluol: MOORE, WINMILL, *Soc.* **101**, 1662. Kryoskopisches Verhalten in Wasser und Benzol: PEDDLE, TURNER, *Soc.* **99**, 691. Dichte wäßr. Lösungen bei 17,5°: BAUD, DUCELLIEZ, GAY, *C. r.* **158**, 631 Anm.; *A. ch.* [9] **1**, 468. Capillarer Aufstieg der wäßr. Lösung in Filtrierpapier: SKRAUP, *M.* **30**, 798; SK., PHILIPPI, *M.* **32**, 360. — Wärmetönung beim Vermischen von x Mol Äthylamin mit (1—x) Mol Wasser bei 17°: 6640 x—17730 x^2 + 29530 x^3—30280 x^4 + 11855 x^5cal (B., D., G., *C. r.* **158**, 629; *A. ch.* [9] **1**, 465). Elektrische Leitfähigkeit wäßr. Lösungen von Äthylamin bei 18°, 25° und 32°: M., W., *Soc.* **101**, 1659. Leitfähigkeit und Dichte der Lösungen von $AgNO_3$, LiCl und Äthylaminhydrochlorid in Äthylamin: FITZGERALD, *J. phys. Chem.* **16**, 634. Elektrolytische Dissoziationskonstante k bei 25°: $5,2 \times 10^{-4}$ (M., W., *Soc.* **101**, 1651; vgl. auch RIMBACH, VOLK, *Ph. Ch.* **77**, 401). Zerstäubungselektrizität von Gemischen mit Wasser und mit Wasser und KCl: CHRISTIANSEN, *Ann. Phys.* [4] **40**, 236. — Einfluß auf das optische Drehungsvermögen von Cinchonidinnitrat in Äthylalkohol und Methanol: R., V., *Ph. Ch.* **77**, 401, 403. — Gleichgewicht zwischen gasförmigem Ammoniak und festem Äthylaminhydrochlorid, Salmiak sowie basischen Äthylaminhydrochloriden: BIDET, *C. r.* **156**, 1613; *A. ch.* [9] **2**, 170; Geschwindigkeit seiner Einstellung: B., *C. r.* **156**, 1615; *A. ch.* [9] **2**, 175.

Chemisches und physiologisches Verhalten.

Äthylamin gibt beim Überleiten über fein verteiltes Kupfer bei 400° oder Nickel bei 320° bis 330° Acetonitril (MAILHE, DE GODON, C. **1918** I, 819; M., *A. ch.* [9] **13**, 188). Das Sulfat liefert beim Erwärmen mit H_2O_2 und Ferrosulfat geringe Mengen Acetaldehyd (SUTO, *Bio. Z.* **71**, 171). Über die Reaktion mit Magnesiumphosphat vgl. BARTHE, *Bl.* [4] **13**, 821. Reaktion mit BBr_3: JOHNSON, *J. phys. Chem.* **16**, 11. Über die Reaktion mit Natriummercurinitrit vgl. RÂY, RAKSHIT, *Soc.* **99**, 1470, 1972. Komplexbildung von Äthylamin mit Schwermetallsalzen: EPHRAIM, LINN, *B.* **46**, 3749; vgl. auch HERZ, *Z. anorg. Ch.* **67**, 248. — Äthylamin gibt mit 1.4-Dijod-butan in Alkohol N-Äthyl-pyrrolidin (v. BRAUN, *B.* **44**, 1256). Gibt mit Acetylentetrabromid in wasserfreiem Äther Tribromäthylen und Äthylaminhydrobromid (DEHN, *Am. Soc.* **34**, 288). Gibt mit Acetylchlorid in wasserfreiem Äther Äthylaminhydrochlorid und Diacetyläthylamin (D., *Am. Soc.* **34**, 1403). Geschwindigkeit der Reaktion mit chloressigsaurem Kalium: MOORE, SOMERVELL, DERRY, *Soc.* **101**, 2466.

Über das physiologische Verhalten von Äthylamin vgl. TRENDELENBURG in A. HEFFTER, Handbuch der experimentellen Pharmakologie, Bd. I [Berlin 1923], S. 520; BARGER, DALE, *C.* **1911** I, 28.

Bestimmung neben Ammoniak, sekundären und tertiären Aminen s. bei Trimethylamin (S. 323).

N-Metallderivate des Äthylamins s. S. 344.

Salze des Äthylamins mit einfachen anorganischen Säuren.

$C_2H_7N + HCl = C_2H_5 \cdot NH_3Cl$. F: 107—108°; elektrische Leitfähigkeit des geschmolzenen Salzes bei ca. 100°: WALDEN, *C.* **1914** I, 1800. 100 g Wasser lösen bei 25° 279,9 g, 100 g Chloroform 0,17 g (PEDDLE, TURNER, *Soc.* **103**, 1205). Geschwindigkeit der Absorption von Wasserdampf aus Luft bei 25°: P., *Soc.* **105**, 1036. Elektrische Leitfähigkeit der wäßr. Lösung bei 18°, 25° und 32°: MOORE, WINMILL, *Soc.* **101**, 1645. Leitfähigkeit in Äthylamin: FITZGERALD, *J. phys. Chem.* **16**, 635. Potentialdifferenz an der Grenze von Äthylaminhydrochlorid-Lösungen in Wasser gegen Benzaldehyd und Anisaldehyd: BEUTNER, *Ph. Ch.* **87**, 397. — Über basische Hydrochloride des Äthylamins vgl. BIDET, *A. ch.* [9] **2**, 170. — $C_2H_7N + HBr$. 100 cm^3 Chloroform lösen bei 14° 0,163 g (WERNER, *Soc.* **113**, 901). Elektrische Leitfähigkeit in flüssigem Schwefeldioxyd: FRANKLIN, *J. phys. Chem.* **15**, 688. —

$C_2H_7N + HI$. Ein Präparat von DEHN (*Am. Soc.* **34**, 292) schmolz bei 167°. — **Perchlorat.** 1 kg Wasser löst bei 15° 14,3 Mol (K. A. HOFMANN, HÖBOLD, QUOOS, *A.* **386**, 306). — **Sulfat.** Geschwindigkeit der Diffusion in Methanol: THOVERT, *C. r.* **150**, 270; *Ann. Physique* [9] **2**, 419. — $C_2H_7N + HNO_2$. Gelbe Flüssigkeit. D_{30}^{30}: ca. 1,125; löslich in Chloroform und Alkohol, fast unlöslich in Äther (RÂY, RAKSHIT, *Soc.* **99**, 1470). Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol (NEOGI, *Soc.* **105**, 1272). Zersetzt sich schon bei gewöhnlicher Temperatur (R., R.). — $C_2H_7N + HNO_3$. F: 13—14°; D_4^{25}: 1,2104; D_4^{70}: 1,1839; D_4^{100}: 1,1667; Viscosität, Oberflächenspannung und elektrische Leitfähigkeit der Schmelze: WALDEN, *C.* **1914** I, 1800.

Verbindungen von Äthylamin (bezw. seinen Salzen) mit weiteren anorganischen Stoffen.

$C_2H_7N + HCl + AuCl_3$. F: 194—196° (STRAUS, *A.* **401**, 375). — $C_2H_7N + HBr + AuBr_3$. Rotbraune Prismen. F: 190° (DEHN, DEWEY, *Am. Soc.* **33**, 1598). Schwarze rhombische (?) Blättchen oder Prismen (aus Alkohol) (GUTBIER, HUBER, *Z. anorg. Ch.* **85**, 365). — Aus **Quecksilberchlorid** und Äthylamin in Wasser entstehen nur fünf schwerlösliche Verbindungen: $2C_2H_7N + HgCl_2$, $C_2H_7N + HgCl_2$, $C_2H_6NHg_2Cl_3$, $(C_2H_5N)_2Hg_3Cl_2$ (im *Hptw.*, *S. 91* als $[C_2H_5 \cdot N(HgCl)]_2Hg$ formuliert), $(C_2H_5N)_2Hg_5Cl_6$; die Verbindung $[C_2H_5 \cdot N(HgCl)]_2Hg + 3HgCl_2$ von STRÖMHOLM (*Z. anorg. Ch.* **57**, 94) konnte nicht wieder erhalten werden (WIDMAN, *Ark. Kem. Min.* **5**, No. 1; *C.* **1913** II, 1850). Beim Schütteln von Quecksilberoxyd mit einer verdünnten wäßrigen Lösung von Äthylaminhydrochlorid bildet sich die Verbindung $(C_2H_5N)_2Hg_3Cl_2$, mit mehr Äthylaminhydrochlorid scheidet sich die Verbindung $2C_2H_7N + HgCl_2$ aus (W.). — $C_2H_7N + HBr + HgBr_2$. Krystalle. F: 91°; leicht löslich in Alkohol und Wasser, unlöslich in Äther (DEHN, *Am. Soc.* **34**, 288). — $C_2H_7N + HI + HgI_2$. Hellgelbe, glänzende Nadeln. F: 136° (D., *Am. Soc.* **34**, 292). — $C_2H_6NHgNO_3 = C_2H_5N{:}Hg + HNO_3$(?). *B.* Aus $Hg(NO_3)_2$ und Äthylamin in Wasser (RAFFO, SCARELLA, *G.* **45** I, 125). Blätter. Unlöslich in den üblichen Lösungsmitteln. — $C_2H_7N + TiO_3 + H_2O_2 + 1^1/_2H_2O$. Gelbes Pulver (KUROWSKI, NISSENMANN, *B.* **44**, 227). — $C_2H_7N + HCl + SnCl_2$. Nadeln (aus Salzsäure). F: 149°; löslich in verd. Säuren; wird in Wasser etwas hydrolysiert (DRUCE, *Chem. N.* **118**, 2). — $2C_2H_7N + 2HCl + SnCl_4$. Krystalle (aus Salzsäure). F: 180° (D., *Chem. N.* **118**, 2). — $2C_2H_7N + 2HCl + PbCl_4$. Citronengelbe Blättchen. Zersetzt sich schnell an der Luft (GUTBIER, WISSMÜLLER, *J. pr.* [2] **90**, 501). — $2C_2H_7N + 2HBr + SeBr_4$. Orangerote Blättchen (GUTBIER, GRÜNEWALD, *J. pr.* [2] **85**, 328). — $2C_2H_7N + 2HCl + TeCl_4$. Krystalle (G., FLURY, *J. pr.* [2] **83**, 156). — $2C_2H_7N + 2HBr + TeBr_4$. Hellrote, hexagonale Tafeln und Blättchen (aus verd. Bromwasserstoffsäure) (G., FLURY, *J. pr.* [2] **83**, 161). — $[ClCr(C_2H_7N)_5]Cl_2$. *B.* Aus sublimiertem $CrCl_3$ und wasserfreiem Äthylamin (MANDAL, *B.* **48**, 2056; **49**, 1308). Dunkelrote Krystalle (aus salzsäurehaltigem Wasser). $D^{18,5}$: 1,250. Löslich in Alkohol; unlöslich in Äther; 100 cm³ der bei 18,5° gesättigten wäßr. Lösung enthalten 9,7 g. Elektrische Leitfähigkeit der wäßr. Lösung bei 25°: M. Die wäßr. Lösung zersetzt sich beim Aufbewahren unter Bildung von $Cr(OH)_3$; schwach saure Lösungen sind beständig. Durch längeres Erwärmen der angesäuerten wäßrigen Lösung geht alles Chlor in den ionogenen Zustand über. — $[ClCr(C_2H_7N)_5](AuCl_4)_2$. Gelbe Krystalle; leicht löslich in Alkohol, sehr wenig in Wasser (M.). — $[ClCr(C_2H_7N)_5]HgCl_4$. Rote Tafeln oder vierseitige Prismen (aus Wasser) (M.). — $[ClCr(C_2H_7N)_5]Cl_2 + SbCl_3$. Rote Nadeln. Zersetzt sich bei ca. 100°; wird durch Wasser zersetzt (M.). — $[ClCr(C_2H_7N)_5]Cl_2 + BiCl_3$. Karmoisinrote, mikroskopische Krystalle. Wird durch Wasser zersetzt (M.). — $[ClCr(C_2H_7N)_5]PtCl_6 + 2H_2O$. Gelbbraune Kryställchen. Sehr wenig löslich in Wasser; zersetzt sich bei 70° (M.). — $[ClCr(C_2H_7N)_5]Br_2$. Rote Krystalle (aus bromwasserstoffhaltigem Wasser). Leicht löslich in Wasser, löslich in Alkohol (M.). — $[ClCr(C_2H_7N)_5]HgBr_4$. Nadeln (aus bromwasserstoffhaltigem Wasser) (M.). — $[ClCr(C_2H_7N)_5]PtBr_6$. Orangegelb; sehr wenig löslich in Wasser (M.). — $[ClCr(C_2H_7N)_5]I_2$. Rote Krystalle (aus jodwasserstoffhaltigem Wasser). Leicht löslich in Wasser, ziemlich schwer in Alkohol (M.). — $[ClCr(C_2H_7N)_5]HgI_4$. Roter Niederschlag (M.). — $2[ClCr(C_2H_7N)_5]I_2 + 3HgI_2$. Gelblicher Niederschlag; wird bei 50° schwach rot (M.). — $[ClCr(C_2H_7N)_5]S_5$. Gelbes Krystallpulver. Fast unlöslich in Alkohol; zersetzt sich auch im Dunkeln (M.). — $[ClCr(C_2H_7N)_5](HSO_4)_2$. Nadeln (aus Alkohol). Krystallisiert aus Wasser in Nadeln oder Prismen mit $2H_2O$ (M.). — $[ClCr(C_2H_7N)_5]SO_4$. Rote zerfließliche Masse; wurde nicht rein erhalten (M.). — $[ClCr(C_2H_7N)_5]S_2O_6$. Mikroskopische Krystalle (aus heißem Wasser) (M.). — $[ClCr(C_2H_7N)_5]Cr_2O_7$. Goldgelbe Tafeln. Schwer löslich in Wasser (M.). — $[ClCr(C_2H_7N)_5](NO_3)_2$. Rote Nadeln (aus kaltem Wasser). Sehr leicht löslich in Wasser; verpufft beim Erhitzen (M.). — $[ClCr(C_2H_7N)_5]_3[Cr(CN)_6]_2$. Rote Blätter. Sehr wenig löslich in Wasser (M.). — $[ClCr(C_2H_7N)_5][Cr(SCN)_4(NH_3)_2]_2$. Krystalle (aus Wasser). Sehr wenig löslich in Wasser (M.). — $H[ClCr(C_2H_7N)_5][Fe(CN)_6]$. Gelbbraunes Krystallpulver. Sehr wenig löslich in Wasser (M.). — $[ClCr(C_2H_7N)_5]_3[Co(CN)_6]_2$. Rote Krystalle (M.). — $4C_2H_7N + 2H_2CrO_4 + Hg(CN)_2 + H_2O$. Gelbe Krystalle (STRÖMHOLM, *Z. anorg. Ch.* **90**, 366). — $C_2H_7N + UO_2 \cdot HPO_4$. Gelblich, amorph (BARTHE, *C. r.* **152**, 1396).

$4C_2H_7N + MnCl_2$. Dissoziationsdruck zwischen —17° (17 mm) und +22° (1026 mm): EPHRAIM, LINN, *B.* **46**, 3751. — $4C_2H_7N + MnBr_2$. Dissoziationsdruck zwischen 11,0°

(94 mm) und 36,5° (1005 mm): E., L. — $6C_2H_7N + MnI_2$. Dissoziationsdruck zwischen —32° (100 mm) und +4° (1003 mm): E., L. — $4C_2H_7N + MnI_2$. Dissoziationsdruck zwischen 12,5° (101 mm) und 51° (1006 mm): E., L.

$5C_2H_7N + 2Ag_3[Fe(CN)_6]$. Rotes Pulver (GASTALDI, *G.* **40** II, 480). — $4C_2H_7N + 4HCN + 3Hg(CN)_2 + Fe(CN)_2$. Tafeln (aus Wasser) (STRÖMHOLM, *Z. anorg. Ch.* **84**, 214). — $4C_2H_7N + CoCl_2$. Blaßrosa; Dissoziationsdruck zwischen 12° (110 mm) und 39,5° (950 mm): E., L. — $4C_2H_7N + CoBr_2$. Blaßrosa; Dissoziationsdruck zwischen 30,5° (93 mm) und 70° (927 mm): E., L. — $6C_2H_7N + CoI_2$. Rotbraun; Dissoziationsdruck zwischen —17° (100 mm) und +18,5° (970 mm): E., L. — $4C_2H_7N + CoI_2$. Blaßrosa; Dissoziationsdruck zwischen 40,5° (52 mm) und 91,5° (949 mm): E., L. — $4C_2H_7N + NiCl_2$. Hellgrün; Dissoziationsdruck zwischen 49° (36 mm) und 117,5° (940 mm): E., L. — $6C_2H_7N + NiBr_2$. Blaßblau; Dissoziationsdruck zwischen 20° (34 mm) und 90° (1095 mm): E., L. — $4C_2H_7N + NiBr_2$. Hellgrün; Dissoziationsdruck zwischen 103,5° (44 mm) und 164° (951 mm): E., L. — $6C_2H_7N + NiI_2$. Blaßblau; Dissoziationsdruck zwischen 57° (48 mm) und 107,5° (969 mm): E., L. — $4C_2H_7N + NiI_2$. Hellgrün; Dissoziationsdruck zwischen 118,5° (33 mm) und 181,5° (904 mm): E., L. — $4C_2H_7N + 4HCl + RuCl_3$. Konnte nur einmal erhalten werden (GUTBIER, KRAUSS, *J. pr.* [2] **91**, 103 Anm. 5). Rotbraune federförmige Nadeln oder unregelmäßige Platten (aus wäßriger oder alkoh. Salzsäure). — $2C_2H_7N + 2HCl + RuCl_3$. Glänzende schwarze Krystalle (aus verd. Salzsäure) (G., KRAUSS, *J. pr.* [2] **91**, 108). — Äthylaminrhodiumchlorid. Granatrote Prismen (aus Wasser). Zersetzt sich in Alkohol (v. FRAENKEL, *M.* **35**, 131). — $2C_2H_7N + 2HCl + OsCl_4$. Leicht löslich in Wasser und verd. Salzsäure, schwer in Alkohol (G., *B.* **43**, 3237). — $2C_2H_7N + 2HBr + OsBr_4$. Dunkelrotbraune, sechsseitige Blättchen (G., MEHLER, *Z. anorg. Ch.* **89**, 317). — $2C_2H_7N + 2HCl + IrCl_4$. Dunkelrotbraune Täfelchen (aus Alkohol) oder fast schwarze Körner (aus Wasser); sublimiert teilweise beim Erhitzen (v. F., *M.* **35**, 125). — $2C_2H_7N + 2HI + PtI_4$. Schwarzer Niederschlag; löslich in Wasser mit roter Farbe (DATTA, *Soc.* **103**, 428).

Salze und additionelle Verbindungen des Äthylamins mit organischen Verbindungen.

Äthylammoniumsalz der Kobaltidinitrodimethylglyoximinsäure $C_2H_7N + H[Co(NO_2)_2(C_4H_7O_2N_2)_2] + H_2O$. Ultraviolettes Absorptionsspektrum der methylalkoholischen Lösungen: TSCHUGAJEW, GLEBKO, *Z. anorg. Ch.* **89**, 246. — Neutrales Oxalat $2C_2H_7N + C_2H_2O_4$. Lösungsvermögen 20%iger wäßriger Lösung für Oxalate seltener Erden: GRANT, JAMES, *Am. Soc.* **39**, 934. — $4C_2H_7N + CBr_4$. Nadeln (aus siedendem Chloroform). F: 150°; leicht löslich in Chloroform; wird von Wasser zersetzt (DEHN, DEWEY, *Am. Soc.* **33**, 1598). — $2C_2H_7N + CHI_3$. *B.* Aus Äthylamin und Jodoform in absol. Äther (DEHN, CONNER, *Am. Soc.* **34**, 1411). Nadeln (aus Chloroform). F: 102°. Löslich in absol. Alkohol. Wird durch Wasser zersetzt. — $C_2H_7N + C_2I_4$. *B.* Aus Äthylamin und Tetrajodäthylen in wasserfreiem Äther (DEHN, *Am. Soc.* **34**, 292). Rechtwinklige Blättchen. F: 155°. Unlöslich in Chloroform und absol. Alkohol. Wird durch Wasser zersetzt. — $C_2H_7N + 2C_2I_4$. *B.* Aus Äthylamin und Tetrajodäthylen in wasserfreiem Äther (D., *Am. Soc.* **34**, 292). Nadeln. F: 133° nach vorherigem Sintern bei 122°. Leicht löslich in Chloroform. Wird durch Wasser zersetzt.

Funktionelle Derivate des Äthylamins.

a) Methyl- und Äthylderivate des Äthylamins.

Trimethyläthylammoniumhydroxyd $C_5H_{15}ON = C_2H_5 \cdot N(CH_3)_3 \cdot OH$ *(S. 95)*. Salze: $C_5H_{14}N \cdot Cl$. *B.* Entsteht in mäßiger Ausbeute aus Trimethylamin und Äthylchlorid in alkoh. Lösung im Einschmelzrohr (MACKENZIE, *J. pr.* [2] **84**, 550). — $C_5H_{14}N \cdot I$. Ziemlich löslich in Chloroform und Aceton; 1 g löst sich in ca. 1 g heißem Alkohol (WILLSTÄTTER, UTZINGER, *A.* **382**, 150). — $C_5H_{14}N \cdot ClO_4$. Rhombische Platten (K. A. HOFMANN, HÖBOLD, QUOOS, *A.* **386**, 311). Zerfällt gegen 300° (K. A. H., ROTH, HÖBOLD, METZLER, *B.* **43**, 2626). Bei 15° lösen sich 10,93 g in 100 g Wasser (H., H., Q.), bei 20° 11,97 g (H., R., H., M.). — $2C_5H_{14}N \cdot Cl + SnCl_4$. Ist unterhalb +2° pseudoregulär, oberhalb 2° regulär, hexakisoktaedrisch; D^{17}: 1,479 (RIES, *Z. Kr.* **49**, 523). — $2C_5H_{14}N \cdot Br + SnBr_4$. Ist bei tiefen Temperaturen pseudoregulär, bei Zimmertemperatur regulär, hexakisoktaedrisch; D^{18}: 2,043 (R.). — $2C_5H_{14}N \cdot Cl + PtCl_4$. Ist unterhalb +2° pseudoregulär, oberhalb 2,5° regulär, hexakisoktaedrisch; zersetzt sich bei ca. 266°; D^{17}: 1,762 (RIES). Beginnt sich bei 281° zu schwärzen, zersetzt sich bei 284° (ROLLETT, *H.* **69**, 64). Unlöslich in 90%igem Alkohol (Ro.). — $2C_5H_{14}N \cdot Br + PtBr_4$. Ist bei tiefen Temperaturen pseudoregulär, bei Zimmertemperatur und höheren Temperaturen regulär, hexakisoktaedrisch; D^{17}: 2,319 (RIES). — Verbindung von Trimethyläthylammoniumjodid mit Thioharnstoff $C_5H_{14}N \cdot I + 2CH_4N_2S$. Prismen (aus Alkohol). F: 141° (ATKINS, WERNER, *Soc.* **101**, 1990).

Diäthylamin $C_4H_{11}N = (C_2H_5)_2NH$ *(S. 95)*. *B.* Bei der Umsetzung zwischen NH_3 und Äthylbromid in alkoh. Lösung wird die Bildung von Monoäthyl- und Diäthylamin auf

Kosten des Triäthylamins begünstigt, wenn man stets einen starken Überschuß an NH_3 aufrecht hält (WERNER, *Soc.* **113**, 900). Diäthylamin entsteht als Hauptprodukt bei der Hydrierung von Äthylnitrit in Gegenwart von Nickel bei 180—200° oder in Gegenwart von Kupfer bei 340°, neben Äthylamin und sehr wenig Triäthylamin (GAUDION, *A. ch.* [8] **25**, 135). In geringer Menge aus Triäthylamin bei Einw. von Chlorwasser oder aus salzsaurem Triäthylamin bei Einw. von NaOCl (MEISENHEIMER, *B.* **46**, 1160, 1157). — Zur Darstellung aus salzsaurem p-Nitroso-diäthylanilin (Ausbeute 86%) vgl. PRICE, BRAZIER, WOOD, *C.* **1916** I, 1137. — Trennung von Äthylamin und Triäthylamin s. S. 343.

E: —38,9° (JAEGER, *Z. anorg. Ch.* **101**, 87). Kp_{723}: 53,9—54,1°; Kp_{3700}: 111,2°; kritische Temp.: 223,3°; kritischer Druck: 36,58 Atm. (BERTHOUD, *J. Chim. phys.* **15**, 12, 14). D_4^0: 0,7315; D_4^{25}: 0,7045; D_4^{50}: 0,6771 (J.); D_4^{75}: 0,69998; D_4^{95}: 0,6890 (KURNAKOW, SHEMTSCHUSHNY, Ж. **44**, 1977; *Ph. Ch.* **83**, 494). Viscosität bei 25°: 0,00346 (K., SH.), 0,00367 (MUSSELL, THOLE, DUNSTAN, *Soc.* **101**, 1011), 0,00311 g/cm sec (THOLE, *Soc.* **105**, 2011); bei 35°: 0,00279 g/cm sec (K., SH.). Oberflächenspannung zwischen —21,5° (23,0 dyn/cm) und +45° (16,6 dyn/cm): J. Ultraviolettes Absorptionsspektrum der alkoh. Lösung: BIELECKI, HENRI, *C. r.* **156**, 1861. Dielektr.-Konst. des Dampfes bei 99,8° und 1 Atm. Druck: 1,0038 (POHRT, *Ann. Phys.* [4] **42**, 581). Elektrische Doppelbrechung: LEISER, *Abh. Dtsch. Bunsen-Ges.* No. 4 [1910], S. 69. Magnetische Susceptibilität: PASCAL, *Bl.* [4] **7**, 21, 22; *A. ch.* [8] **19**, 58. — Verteilung zwischen Wasser und Toluol: MOORE, WINMILL, *Soc.* **101**, 1662. Dichte und Viscosität der Gemische mit Phenylsenföl: K., SH. Elektrolytische Dissoziationskonstante k in Wasser bei 25°: $1,14 \times 10^{-3}$ (MOORE, WINMILL, *Soc.* **101**, 1651; vgl. auch RIMBACH, VOLK, *Ph. Ch.* **77**, 391). Dissoziationskonstante in 99,8%igem Alkohol: $1,10 \times 10^{-7}$ (HÄGGLUND, *C.* **1911** II, 825; *J. Chim. phys.* **10**, 217). Zerstäubungselektrizität von Lösungen in Wasser und in wäßr. KCl-Lösung: CHRISTIANSEN, *Ann. Phys.* [4] **40**, 236. — Katalytischer Einfluß auf die Bildung von Ameisensäure aus CO und Wasser unter Druck: BREDIG, *Z. El. Ch.* **20**, 491. Einfluß auf die Löslichkeit und auf die Zersetzungsgeschwindigkeit von d-Camphocarbonsäure in m-Xylol: BR., *Z. El. Ch.* **24**, 291. Einfluß auf das optische Drehungsvermögen von Cinchonidinnitrat in Alkohol: R., V., *Ph. Ch.* **77**, 391.

Beim Erhitzen einer wäßr. Lösung von salzsaurem Diäthylamin mit Isopropylalkohol und Formaldehyd unter Druck auf 120° entstehen Aceton und Methyldiäthylamin (BAYER & Co., D. R. P. 287802; *C.* **1915** II, 1033; *Frdl.* **12**, 800; HESS, *B.* **46**, 4106). Diäthylamin vereinigt sich mit Isoamyl-propionyl-acetylen zu 5-Diäthylamino-2-methyl-nonen-(5)-on-(7) und reagiert analog mit Phenyl-propionyl-acetylen, Phenyl-butyryl-acetylen und Phenylbenzoyl-acetylen (ANDRÉ, *A. ch.* [8] **29**, 575). Einw. von Acetylchlorid in wasserfreier äther. Lösung: DEHN, *Am. Soc.* **34**, 1406. Geschwindigkeit der Reaktion mit chloressigsaurem Kalium: MOORE, SOMERVELL, DERRY, *Soc.* **101**, 2466. Diäthylamin gibt mit Azodicarbonsäurediäthylester in Äther die Verbindung $C_{10}H_{21}O_4N_3$ (S. 347) (DIELS, PAQUIN, *B.* **46**, 2009). Gibt mit Cyantartronsäurediäthylester in trocknem Äther bei —17° Oxymethantricarbonsäurediäthylester-N.N-diäthyl-amidin $(C_2H_5)_2N \cdot C(:NH) \cdot C(OH)(CO_2 \cdot C_2H_5)_2$ (CURTISS, NICKELL, *Am. Soc.* **35**, 888). Reaktion mit Benzolsulfochlorid in wasserfreiem Äther: SCHWARTZ, DEHN, *Am. Soc.* **39**, 2450.

Über das physiologische Verhalten von Diäthylamin vgl. TRENDELENBURG bei A. HEFFTER, Handbuch der experimentellen Pharmakologie, Bd. I [Berlin 1923], S. 526; BARGER, DALE, *C.* **1911** I, 28.

Trennung von Triäthylamin durch stufenweise Neutralisation des Gemisches mit HCl: WERNER, *Soc.* **115**, 1014. Bestimmung neben NH_3, primären und tertiären Aminen s. bei Trimethylamin (S. 323).

Salze des Diäthylamins mit einfachen anorganischen Säuren. $C_4H_{11}N + HCl = (C_2H_5)_2NH_2Cl$. Bei 25° lösen 100 g Wasser 231,7 g, 100 g Chloroform 29,45 g (PEDDLE, TURNER, *Soc.* **103**, 1205). Geschwindigkeit der Absorption von Wasserdampf aus Luft bei 25°: P., *Soc.* **105**, 1036. Kryoskopisches Verhalten in Ameisensäure, Phenol, Essigsäure, Urethan, p-Toluidin und Diphenylamin: TURNER, POLLARD, *Soc.* **105**, 1761; in Bromoform: TURNER, *Soc.* **101**, 1927. Ebullioskopisches Verhalten in Wasser, Acetonitril, Alkohol, Pyridin, Isoamylalkohol und Dimethyläthylcarbinol: T., P., *Soc.* **105**, 1760; in Chloroform: HANTZSCH, HOFMANN, *B.* **44**, 1778; TURNER, *Soc.* **99**, 891. Dielektr.-Konst. der Lösungen in Chloroform und Methylenchlorid: WALDEN, *C.* **1912** I, 1958; **1913** I, 587; *Am. Soc.* **35**, 1652, 1654. Elektrische Leitfähigkeit in wäßr. Lösung bei 18°, 25° und 32°: MOORE, WINMILL, *Soc.* **101**, 1645. Leitfähigkeit des reinen Salzes und der Gemische mit Pyridinhydrobromid in Chloroform bei 25°: SSACHANOW, Ж. **46**, 532; *Ph. Ch.* **87**, 447; SS., PRSCHEBOROWSKY, *Z. El. Ch.* **20**, 40. — $C_4H_{11}N + 2HCl$. Dampfdruck des Chlorwasserstoffs über dem Dihydrochlorid zwischen —20° (128 mm) und +15° (780 mm): EPHRAIM, *B.* **47**, 1843. — $C_4H_{11}N + HBr$. F: 205° (DEHN, *Am. Soc.* **34**, 288). Bei 25° lösen 100 g Wasser 311,6 g, 100 g Chloroform 46,65 g (PEDDLE, TURNER, *Soc.* **103**, 1205). Geschwindigkeit der Absorption von Wasserdampf aus Luft bei 25°: P., *Soc.* **105**, 1036. Dielektr.-Konst. einer Lösung in Methylenchlorid: WALDEN, *C.* **1913** I, 587; *Am. Soc.* **35**, 1654. — $C_4H_{11}N + HI$. F: 165° (unscharf) (DEHN,

Am. Soc. **34**, 293). Bei 25° lösen 100 g Wasser 377,2 g, 100 g Chloroform 71,56 g (PEDDLE, TURNER, *Soc.* **103**, 1205). Geschwindigkeit der Absorption von Wasserdampf aus Luft bei 25°: P., *Soc.* **105**, 1036. Dielektr.-Konst. einer Lösung in Methylenchlorid: W., *C.* **1913** I, 587; *Am. Soc.* **35**, 1654. — $C_4H_{11}N + HClO_4$. F: 107°; explodiert beim Eintragen in ein auf 282° erhitztes Reagensrohr; ist sehr hygroskopisch (DATTA, CHATTERJEE, *Soc.* **115**, 1009). 1 Mol löst sich bei 15° in 115 g Wasser (HOFMANN, HÖBOLD, QUOOS, *A.* **386**, 306). — $C_4H_{11}N + HNO_2$. Zerfließliche Krystalle (RÂY, RAKSHIT, *Soc.* **101**, 612; NEOGI, *Soc.* **105**, 1273). Leicht löslich in Alkohol, Benzol, Chloroform, schwer in Äther, CS_2 (R., R.). Elektrische Leitfähigkeit: RÂY, DHAR, *Soc.* **103**, 16. Sublimiert beim schnellen Erhitzen (R., R.) oder beim Erhitzen im Vakuum (N.). Zerfällt beim langsamen Erhitzen in Nitrosodiäthylamin, Alkohol und Wasser (R., R.). — $C_4H_{11}N + HNO_3$. F: 98°; D_4^{25}: 1,1561; $D_4^{103,5}$: 1,056; Viscosität bei 100°: 0,040 g/cm sec; Oberflächenspannung bei 109°: 38,56 dyn/cm; elektrische Leitfähigkeit des geschmolzenen Salzes bei 100°: WALDEN, *C.* **1914** I, 1800; **1912** I, 1959. Dielektr.-Konst. der Lösungen in Chloroform, Methylenchlorid und Ameisensäureäthylester: W., *C.* **1912** I, 1958; **1913** I, 587; *Am. Soc.* **35**, 1652, 1654. — $C_4H_{11}N + H_2CO_3$. *B.* Beim Einleiten von CO_2 in flüssiges Diäthylamin oder in eine äther. Lösung von Diäthylamin (FICHTER, BECKER, *B.* **44**, 3484). Krystalle. Schmilzt im geschlossenen Röhrchen bei 70° (Zers.). Verliert an der Luft CO_2.

Additionelle Verbindungen aus Diäthylamin (bezw. seinen Salzen) mit weiteren anorganischen Stoffen. $2C_4H_{11}N + CuCl_2$. Violette Krystalle (aus Benzol) (WIELAND, FRESSEL, *A.* **392**, 152). Wird durch Wasser in Diäthylamin und $CuCl_2$ zerlegt. — $C_4H_{11}N + HBr + AuBr_3$. Blutrote, rhombische Prismen (GUTBIER, HUBER, *Z. anorg. Ch.* **85**, 365). Rote Nadeln; F: 162°; ziemlich löslich in Wasser (DEHN, *Am. Soc.* **34**, 288). — $C_4H_{11}N + HBr + HgBr_2$. Nadeln. F: 120° (D.). — $C_4H_{11}N + HI + HgI_2$. Nadeln. F: 115° (D., *Am. Soc.* **34**, 292). — $2C_4H_{11}N + H_2CrO_4 + 2Hg(CN)_2$. Gelbe Krystalle (STRÖMHOLM, *Z. anorg. Ch.* **90**, 366). — $2C_4H_{11}N + 2TiO_3 + 3H_2O_2 + 14H_2O$. Gelbes Pulver (KUROWSKI, NISSENMANN, *B.* **44**, 228). — $2C_4H_{11}N + 2HCl + SnCl_2$. Sehr zerfließliche Krystalle (aus verd. Salzsäure). F: 58° (DRUCE, *Soc.* **113**, 715; *Chem. N.* **118**, 2). — $2C_4H_{11}N + 2HCl + SnCl_4$. Etwas zerfließliche Krystalle (aus HCl). F: ca. 260° (Zers.) (DR., *Chem. N.* **118**, 3). — $2C_4H_{11}N + 2HCl + PbCl_4$. Citronengelbe Platten und Prismen (GUTBIER, WISSMÜLLER, *J. pr.* [2] **90**, 502). — $2C_4H_{11}N + 2HBr + SeBr_4$. Braunrote monokline(?) Nadeln (G., GRÜNEWALD, *J. pr.* [2] **85**, 328). — $2C_4H_{11}N + 2HCl + TeCl_4$. Gelbe, monokline Krystalle (aus verd. Salzsäure) (G., FLURY, *J. pr.* [2] **83**, 156). — $2C_4H_{11}N + 2HBr + TeBr_4$. Orangerote, tetragonale oder rhombische Nadeln (aus verd. Bromwasserstoffsäure) (G., F., *J. pr.* [2] **83**, 161). — $4C_4H_{11}N + 4HCN + 2Hg(CN)_2 + Fe(CN)_2 + 2H_2O$ (STRÖMHOLM, *Z. anorg. Ch.* **84**, 214). — $2C_4H_{11}N + 2HCl + RuCl_3$. Schwarze Kryställchen (aus verd. Salzsäure) (G., KRAUSS, *J. pr.* [2] **91**, 108). — $3C_4H_{11}N + 3HCl + RhCl_3$. Granatrote Prismen mit 3 H_2O (aus Wasser), die im Vakuum bei 90° entweichen (v. FRAENKEL, *M.* **35**, 132). — $2C_4H_{11}N + 2HCl + PdCl_4$. Rote Nadeln (G., FELLNER, *Z. anorg. Ch.* **95**, 147). — $2C_4H_{11}N + 2HBr + PdBr_4$. Bläulichgrüne Nadeln (G., FE., *Z. anorg. Ch.* **95**, 156). — $2C_4H_{11}N + 2HCl + OsCl_4$. Gelbrote, monokline Krystalle (aus HCl). Leicht löslich in Wasser und verd. Salzsäure, löslich in Alkohol (G., *B.* **43**, 3237). — $2C_4H_{11}N + 2HBr + OsBr_4$. Dunkelbraunrote Tafeln (G., MEHLER, *Z. anorg. Ch.* **89**, 317). — $2C_4H_{11}N + 2HCl + IrCl_4$. Purpurrote Spieße (aus Alkohol) oder dunkelrote Doppelpyramiden (aus Wasser); ziemlich leicht löslich in Wasser, weniger in Alkohol (v. F., *M.* **35**, 126). — $2C_4H_{11}N + 2HI + PtI_4$. Schwarzer Niederschlag (DATTA, *Soc.* **103**, 428).

Salze und additionelle Verbindungen des Diäthylamins mit organischen Verbindungen. Neutrales linksdrehendes Malat $2C_4H_{11}N + C_4H_6O_5 + aq(?)$. α_D^{15}: —2° 34′ (c = 22 in Wasser; l = 2) (MINGUIN, *A. ch.* [8] **25**, 153). — Saures linksdrehendes Malat $C_4H_{11}N + C_4H_6O_5 + aq(?)$. α_D^{15}: —1° 40′ (c = 17 in Wasser; l = 2) (M.). — Neutrales rechtsdrehendes Tartrat $2C_4H_{11}N + C_4H_6O_6 + aq(?)$. $[\alpha]_D^{15}$: +21,1° (c = 3; in Wasser) (CASALE, *R. A. L.* [5] **26** I, 436; *G.* **47** I, 194); α_D^{15}: +4° 24′ (c = 12 in Wasser; l = 2) (M., *A. ch.* [8] **25**, 147). — Saures rechtsdrehendes Tartrat $C_4H_{11}N + C_4H_6O_6 + aq(?)$. $[\alpha]_D^{15}$: +18,98° (c = 2; in Wasser) (CASALE); α_D^{15}: +3° (c = 9 in Wasser; l = 2) (M.). — $C_4H_{11}N + CHI_3$. Krystalle (aus Chloroform). F: 124°. Wird durch Wasser zersetzt (DEHN, CONNER, *Am. Soc.* **34**, 1412). — $C_4H_{11}N + C_2I_4$. Rechtwinklige Täfelchen, die bei 146° dunkel werden und bei 158° schmelzen; wird durch Wasser zersetzt (D., *Am. Soc.* **34**, 292).

Verbindung $C_{10}H_{21}O_4N_3$. Zur Konstitution vgl. DIELS, *A.* **429**, 14. — *B.* Aus Azodicarbonsäurediäthylester und Diäthylamin in Äther (DIELS, PAQUIN, *B.* **46**, 2009). — Nadeln (aus Äther). F: 68°. Schwer löslich in kaltem und heißem Wasser, leicht in Wasser von 50°. — Gibt beim Erhitzen mit verd. Säuren Acetaldehyd.

Methyldiäthylamin $C_5H_{13}N = (C_2H_5)_2N \cdot CH_3$ *(S. 99)*. *B.* Neben Aceton aus salzsaurem Diäthylamin durch Erhitzen mit Isopropylalkohol und Formaldehyd unter Druck auf 120° (BAYER & Co., D. R. P. 287802; *C.* **1915** II, 1033; *Frdl.* **12**, 800).

Dimethyldiäthylammoniumhydroxyd $C_6H_{17}ON = (C_2H_5)_2N(CH_3)_2 \cdot OH$ *(S. 99)*. Salze: $C_6H_{16}N \cdot ClO_4$. Krystalle (aus Alkohol). 100 g Wasser lösen bei 18° 130,3 g (HOFMANN, HÖBOLD, QUOOS, *A.* **386**, 313). — $2C_6H_{16}N \cdot Cl + SnCl_4$. Existiert in zwei Modifikationen: 1. pseudosymmetrische, wahrscheinlich trikline Krystalle (aus Salzsäure); D^{18}: 1,528; 2. reguläre hexakistetraedrische Krystalle; stabil von 89° aufwärts (RIES, *Z. Kr.* **49**, 529). — $2C_6H_{16}N \cdot Br + SnBr_4$. Existiert in drei Modifikationen: 1. trikline Krystalle (aus Wasser). D^{18}: 2,083; geht beim Erhitzen auf 66° in die 3. Modifikation über; 2. monoklin-sphenoidische Krystalle; geht beim Erhitzen auf 66° in die 3. Modifikation über; 3. regulär-hexakistetraedrische Krystalle (R., *Z. Kr.* **49**, 532). — $2C_6H_{16}N \cdot Cl + PtCl_4$. Existiert in zwei Modifikationen: 1. Tetragonal-skalenoedrische Krystalle (aus Wasser); D: 1,799; 2. regulär-hexakistetraedrische Krystalle; stabil von 76° aufwärts; zersetzt sich bei 259° (R., *Z. Kr.* **49**, 527). Die Krystalle werden in flüssiger Luft blaß citronengelb. — $2C_6H_{16}N \cdot Br + PtBr_4$. Existiert in drei Modifikationen. 1. Pseudosymmetrische, annähernd tetragonal-skalenoedrische Krystalle (aus Wasser); D^{17}: 2,35; geht bei 73° in die 3. Modifikation über und erscheint wieder beim Abkühlen auf 62°; 2. monoklin-sphenoidisch; D^{18}: 2,347; stabil von gewöhnlicher Temperatur bis ca. 76°; geht dann in eine reguläre Modifikation über, die beim Abkühlen auf 68° wieder die 2. Modifikation liefert; 3. regulär, wahrscheinlich hexakistetraedrisch, stabil oberhalb ca. 73° (R., *Z. Kr.* **49**, 530).

Triäthylamin $C_6H_{15}N = (C_2H_5)_3N$ *(S. 99)*. *B.* Zur Bildung aus Äthylalkohol und Aluminiumnitrid bei 230° im Einschmelzrohr vgl. FICHTER, SPENGEL, *Z. anorg. Ch.* **82**, 201. Triäthylamin entsteht in geringer Menge bei der Hydrierung von Äthylnitrit in Gegenwart von Nickel bei 180—200° oder in Gegenwart von Kupfer bei 340°, neben Diäthylamin und Äthylamin (GAUDION, *A. ch.* [8] **25**, 135). — Zur Darstellung aus Ammoniak und Äthylbromid vgl. s. RAKSHIT, *Am. Soc.* **35**, 1782.

E: —114,75° (TIMMERMANS, *C.* **1914** I, 619). Kp_{760}: 89,4° (TI.); Kp_{751}: 88° (WALDEN, *Ph. Ch.* **70**, 578). D_4^0: 0,7495; D_4^{25}: 0,7255; D_4^{50}: 0,7012 (JAEGER, *Z. anorg. Ch.* **101**, 88); D_4^{20}: 0,725; Viscosität bei 25°: 0,00363 g/cm sec (MUSSELL, THOLE, DUNSTAN, *Soc.* **101**, 1011). Oberflächenspannung zwischen —70° (28,1 dyn/cm) und +84,3° (13,3 dyn/cm): J.; zwischen 0° (22,00 dyn/cm) und 40° (18,02 dyn/cm): MORGAN, EVANS, *Am. Soc.* **39**, 2153; Oberflächenspannung bei 0°: 22,31; bei 19,2°: 20,53 dyn/cm (Mo., EGLOFF, *Am. Soc.* **38**, 844). Ultraviolettes Absorptionsspektrum der alkoh. Lösung: BIELECKI, HENRI, *C. r.* **156**, 1861. Dielektr.-Konst. bei 21°: 3,15 (W.). Dielektr.-Konst. des Dampfes bei 99,7° und 1 Atm. Druck: 1,00422 (POHRT, *Ann. Phys.* [4] **42**, 581). — Löslichkeit des Dampfes in Hexan bei 25°: ca. 2160 Vol. in 1 Vol. Lösungsmittel, in Nitromethan bei 25°: ca. 405 Vol. (v. HALBAN, *Ph. Ch.* **84**, 139). Verteilung zwischen Wasser und Toluol: MOORE, WINMILL, *Soc.* **101**, 1662. Oberflächenspannung der Gemische mit Wasser: MORGAN, EGLOFF, *Am. Soc.* **38**, 844; M., EVANS, *Am. Soc.* **39**, 2156. Elektrolytische Dissoziationskonstante k bei 25°: $5,9 \times 10^{-4}$ (MOO., W., *Soc.* **101**, 1651); vgl. auch RIMBACH, VOLK, *Ph. Ch.* **77**, 401. Zerstäubungselektrizität von Lösungen in Wasser und in wäßr. KCl-Lösungen: CHRISTIANSEN, *Ann. Phys.* [4] **40**, 236. Einfluß von Triäthylamin auf das optische Drehungsvermögen von Cinchonidinnitrat in Äthylalkohol und Methanol: R., V., *Ph. Ch.* **77**, 401, 403.

Bei der Einw. wäßr. $KMnO_4$-Lösung auf Triäthylamin entstehen Essigsäure, Ammoniak und Salpetersäure; in alkal. Lösung entstehen daneben noch Kohlensäure und Oxalsäure (DAR JUAN, *Am.* **43**, 3). Salzsaures Triäthylamin liefert mit mindestens 2 Mol Chlorkalk in Wasser Diäthylchloramin(?), Äthyldichloramin(?) und Acetaldehyd; mit 1 Mol NaOCl entstehen Diäthylamin und Acetaldehyd; bei Einw. von Chlorwasser auf Triäthylamin entstehen die Hydrochloride des Di- und Triäthylamins und Acetaldehyd (MEISENHEIMER, *B.* **46**, 1157). Geschwindigkeit der Reaktion von Triäthylamin mit chloressigsaurem Kalium: MOORE, SOMERVELL, DERRY, *Soc.* **101**, 2467. Reaktion mit Benzolsulfochlorid in wasserfreiem Äther: SCHWARTZ, DEHN, *Am. Soc.* **39**, 2451. Über eine Verbindung mit Äthylmetaphosphat s. S. 349.

Trennung von Diäthylamin durch stufenweise Neutralisation des Gemisches mit Salzsäure: WERNER, *Soc.* **115**, 1014.

Salze des Triäthylamins mit einfachen anorganischen Säuren. $C_6H_{15}N + HCl = (C_2H_5)_3NHCl$. Bei 25° lösen 100 g Wasser 137,0 g, 100 g Chloroform 17,37 g (PEDDLE, TURNER, *Soc.* **103**, 1205). Geschwindigkeit der Absorption von Wasserdampf aus Luft bei 25°: P., *Soc.* **105**, 1036. Kryoskopisches Verhalten in Ameisensäure, Phenol, Essigsäure, Urethan, p-Toluidin und Diphenylamin: TURNER, POLLARD, *Soc.* **105**, 1761; in Bromoform: T., *Soc.* **101**, 1927. Ebullioskopisches Verhalten in Wasser, Alkohol, Pyridin, Isoamylalkohol: T., P., *Soc.* **105**, 1760; in Chloroform: HANTZSCH, HOFMANN, *B.* **44**, 1778; TURNER, *Soc.* **99**, 891; in Bromoform: T., ENGLISH, *Soc.* **105**, 1799. Dielektr.-Konst. der Lösungen in Chloroform und Methylenchlorid: WALDEN, *C.* **1912** I, 1958; **1913** I, 587; *Am. Soc.* **35**, 1652, 1654. Elektrische Leitfähigkeit in wäßr. Lösung bei 18°, 25° und 32°: MOORE, WINMILL, *Soc.* **101**, 1645. Potentialdifferenz an der Grenze von Triäthylaminhydrochlorid-Lösungen in Wasser

gegen Benzaldehyd und Anisaldehyd: BEUTNER, *Ph. Ch.* **87**, 397. — $C_6H_{15}N + HBr$. Bei 25° lösen 100 g Wasser 150,6 g, 100 g Chloroform 23,44 g (PEDDLE, TURNER, *Soc.* **103**, 1205). Geschwindigkeit der Absorption von Wasserdampf aus Luft bei 25°: P., *Soc.* **105**, 1036. Kryoskopisches Verhalten in Phenol, Essigsäure, p-Toluidin und Diphenylamin: TURNER, POLLARD, *Soc.* **105**, 1767; in Bromoform: T., *Soc.* **101**, 1927. Ebullioskopisches Verhalten in Wasser, Alkohol, Essigsäure und Isoamylalkohol: T., P., *Soc.* **105**, 1760; in Chloroform: T., *Soc.* **99**, 891; in Bromoform: T., ENGLISH, *Soc.* **105**, 1799. Dielektr.-Konst. von Lösungen in Methylenchlorid: WALDEN, *C.* **1913 I**, 587; *Am. Soc.* **35**, 1654. — $C_6H_{15}N + HI$. Sintert bei 150°, schmilzt bei 173° (Zers.) (DEHN, *Am. Soc.* **34**, 293). Bei 25° lösen 100 g Wasser 370,0 g, 100 g Chloroform 92,2 g (PEDDLE, TURNER, *Soc.* **103**, 1205). Geschwindigkeit der Absorption von Wasserdampf aus Luft bei 25°: P., *Soc.* **105**, 1036. Kryoskopisches Verhalten in Ameisensäure, Phenol, Essigsäure und Diphenylamin: TURNER, POLLARD, *Soc.* **105**, 1761; in Bromoform: T., *Soc.* **101**, 1927. Ebullioskopisches Verhalten in Wasser, Alkohol, Essigsäure und Isoamylalkohol: T., P., *Soc.* **105**, 1760; in Chloroform: T., *Soc.* **99**, 892. — $C_6H_{15}N + HNO_3$. Zerfließliche Tafeln und Prismen (RÂY, RAKSHIT, *Soc.* **101**, 217; vgl. auch NEOGI, *Soc.* **105**, 1274). Sehr leicht löslich in Alkohol, Benzol, Chloroform, schwer in Äther (R., R.). Elektrische Leitfähigkeit: R., R.; RÂY, DHAR, *Soc.* **103**, 16. Beginnt im Vakuum bei 45° unter geringer Zersetzung zu sublimieren; zersetzt sich von ca. 75° an unter Verflüssigung (R., R.). — $C_6H_{15}N + HNO_3$. F: 99—100° (WALDEN, *C.* **1914 I**, 1800). D_4^{25}: 1,0890 (W., *C.* **1912 I**, 1958). Dielektr.-Konst. von Lösungen in Methylenchlorid und in Ameisensäureäthylester: W., *C.* **1913 I**, 587; *Am. Soc.* **35**, 1654, 1655.

Additionelle Verbindungen aus Triäthylamin (bezw. seinen Salzen) und weiteren anorganischen Stoffen. $C_6H_{15}N + HBr + AuBr_3$. Tiefrotbraune und sepiafarbene rhombische(?) Säulen (GUTBIER, HUBER, *Z. anorg. Ch.* **85**, 366). F: 140° (DEHN, *Am. Soc.* **34**, 288). — $C_6H_{15}N + HBr + HgBr_2$. Nadeln. F: 109° (D.). — $C_6H_{15}N + HI + HgI_2$. Hellgelbe Blättchen. F: 84° (D., *Am. Soc.* **34**, 293). — $C_6H_{15}N + BBr_3$. Prismen oder Nadeln (aus CCl_4). Zersetzt sich oberhalb 50° und bei der Einw. von Wasser (JOHNSON, *J. phys. Chem.* **16**, 19). — $2C_6H_{15}N + 2HCl + SnCl_4$. Prismen (aus verd. Salzsäure). F: 268° (Zers.); leicht löslich in Wasser (DRUCE, *Chem. N.* **118**, 3). — $2C_6H_{15}N + 2HCl + PbCl_4$. Gelbe monokline Tafeln (G., WISSMÜLLER, *J. pr.* [2] **90**, 502). — $2C_6H_{15}N + 2HBr + SeBr_4$. Rote Nadeln. Zerfließt und zersetzt sich an feuchter Luft (G., ENGEROFF, *Z. anorg. Ch.* **89**, 309). — $2C_6H_{15}N + 2HCl + TeCl_4$. Gelbe Nadeln (aus verd. Salzsäure) (G., FLURY, *J. pr.* [2] **83**, 157). — $2C_6H_{15}N + 2HBr + TeBr_4$. Orangerote, monokline Krystalle (aus verd. Bromwasserstoffsäure). Ziemlich schwer löslich in verd. Bromwasserstoffsäure (G., F., *J. pr.* [2] **83**, 162). — $2C_6H_{15}N + 2HCl + RuCl_3$. Schwarze Krystalle (aus verd. Salzsäure) (G., KRAUSS, *J. pr.* [2] **91**, 109). — $2C_6H_{15}N + 2HCl + RuCl_4$. Schwarzrote Platten (G., *B.* **44**, 306). — $2C_6H_{15}N + 2HBr + RuBr_4$. Schwarze Platten (G., *B.* **44**, 307). — $3C_6H_{15}N + 3HCl + RhCl_3$. Rote, leicht verwitternde Krystalle mit $9H_2O$ (v. FRAENKEL, *M.* **35**, 133). — $2C_6H_{15}N + 2HCl + PdCl_4$. Leuchtendrote Krystalle (G., FELLNER, *Z. anorg. Ch.* **95**, 147). — $2C_6H_{15}N + 2HBr + PdBr_4$. Grüne Nadeln und Blättchen (G., FE., *Z. anorg. Ch.* **95**, 156). — $2C_6H_{15}N + 2HCl + OsCl_4$. Rotgelbe, monokline Nadeln. Leicht löslich in Wasser und verd. Salzsäure, löslich in heißem Alkohol (G., *B.* **43**, 3237; G., MEHLER, *Z. anorg. Ch.* **89**, 334). — $2C_6H_{15}N + 2HBr + OsBr_4$. Schwarze Krystalle (G., M., *Z. anorg. Ch.* **89**, 318). — $2C_6H_{15}N + 2HCl + IrCl_4$. Violettstichig-braune Schuppen (aus Wasser) mit 2 H_2O, das im Vakuum über H_2SO_4 bei 85° entweicht; das entwässerte Salz ist ein braunes, hygroskopisches Pulver (v. F., *M.* **35**, 126). — $2C_6H_{15}N + 2HI + PtI_4$. Schwarzes Pulver, schwer löslich in Wasser (DATTA, *Soc.* **103**, 429).

Salze und additionelle Verbindungen des Triäthylamins mit organischen Verbindungen. Oxalat. Lösungsvermögen 20%iger Lösungen für Oxalate seltener Erden: GRANT, JAMES, *Am. Soc.* **39**, 934. — Neutrales linksdrehendes Malat $2C_6H_{15}N + C_4H_6O_5 + aq(?)$. α_D^{15}: —2° 36′ (c = 27 in Wasser; l = 2) (MINGUIN, *A. ch.* [8] **25**, 153). — Saures linksdrehendes Malat $C_6H_{15}N + C_4H_6O_5 + aq(?)$. α_D^{15}: —1° 34′ (c = 19 in Wasser; l = 2) (M.). — Neutrales rechtsdrehendes Tartrat $2C_6H_{15}N + C_4H_6O_6 + aq(?)$. α_D^{15}: +4° 32′ (c = 14 in Wasser; l = 2) (M., *A. ch.* [8] **25**, 147). — Saures rechtsdrehendes Tartrat $C_6H_{15}N + C_4H_6O_6 + aq(?)$. α_D^{15}: +3° 41′ (c = 10 in Wasser; l = 2) (M.). — Über eine Additionsverbindung von Triäthylamin mit Jodoform vgl. DEHN, CONNER, *Am. Soc.* **34**, 1412. — $C_6H_{15}N + 2C_2I_4$. Nadeln (aus Chloroform oder Eisessig); wird bei 120° dunkel und schmilzt bei ca. 132°; wird durch Wasser zersetzt (D., *Am. Soc.* **34**, 293). — $C_6H_{15}N + 2C_2I_2$. Nadeln, die nach dem Trocknen hellgelb werden (DEHN, *Am. Soc.* **33**, 1599). Schwärzt sich bei 104°, schmilzt bei 115°. Leicht flüchtig. Etwas löslich in Wasser.

Verbindung $C_8H_{20}O_3NP$. *B.* Aus Metaphosphorsäureäthylester und Triäthylamin in Chloroform (LANGHELD, *B.* **44**, 2078, 2085). — Glasige Masse. Löslich in Wasser, Alkohol und Chloroform, sonst unlöslich.

Methyltriäthylammoniumhydroxyd $C_7H_{19}ON = (C_2H_5)_3N(CH_3)\cdot OH$ *(S. 103)*. Salze: $C_7H_{18}N\cdot I$. Nadeln (aus Alkohol und Äther). F: oberhalb 230° (POPE, READ, *Soc.* **101**,

528). — $C_7H_{18}N\cdot ClO_4$. Rhombische Platten. 100 g Wasser lösen bei 15° 23,63 g. Bei 280° beständig (HOFMANN, HÖBOLD, QUOOS, *A.* **386**, 313). — $2C_7H_{18}N\cdot Cl + SnCl_4$. Existiert in zwei Modifikationen: 1. pseudosymmetrische Krystalle (aus schwach salzsäurehaltiger wäßr. Lösung); D^{17}: 1,478; 2. regulär, hexakisoktaedrisch, stabil oberhalb 36° (RIES, *Z. Kr.* **49**, 535). — $2C_7H_{18}N\cdot Br + SnBr_4$. Existiert in zwei Modifikationen: 1. pseudosymmetrische, hellgelbe Krystalle (aus Alkohol); D^{18}: 1,987; stabil unterhalb 22°; 2. regulär hexakisoktaedrisch, stabil oberhalb 22° (R., *Z. Kr.* **49**, 536). — $2C_7H_{18}N\cdot Cl + PtCl_4$. Existiert in zwei Modifikationen: 1. pseudosymmetrische, wahrscheinlich monokline Krystalle (aus Wasser); stabil unterhalb 32°; 2. reguläre, hexakisoktaedrische Krystalle (aus Wasser); stabil oberhalb 32°; zersetzt sich bei 250° (R., *Z. Kr.* **49**, 533). Orangefarbene Krystalle (aus Wasser); F: oberhalb 220° (P., R.). — $2C_7H_{18}N\cdot Br + PtBr_4$. Existiert in zwei Modifikationen: 1. pseudosymmetrische Krystalle (aus Wasser); D^{17}: 2,25; 2. reguläre, hexakisoktaedrische Krystalle (aus Wasser); stabil oberhalb 32° (R., *Z. Kr.* **49**, 536).

Tetraäthylammoniumhydroxyd $C_8H_{21}ON = (C_2H_5)_4N\cdot OH$ *(S. 103)*. Katalytischer Einfluß auf die Bildung von Ameisensäure aus CO und Wasser unter Druck: BREDIG, *Z. El. Ch.* **20**, 489. — Wird weder von siedender wäßriger noch siedender alkalischer $KMnO_4$-Lösung oxydiert (DAR JUAN, *Am.* **43**, 6). Über die Geschwindigkeit der Reaktion mit CO_2 vgl. THIEL, STROHECKER, *B.* **47**, 1063.

Salze des Tetraäthylammoniumhydroxyds. $C_8H_{20}N\cdot Cl = (C_2H_5)_4NCl$. D_4^{25}: 1,1115 (WALDEN, *C.* **1912** I, 1958). Bei 25° lösen 100 g Wasser 141,0 g, 100 g Chloroform 8,24 g (PEDDLE, TURNER, *Soc.* **103**, 1205). Geschwindigkeit der Absorption von Wasserdampf aus Luft bei 25°: P., *Soc.* **105**, 1036. Kryoskopisches Verhalten in Phenol, Essigsäure und p-Toluidin: TURNER, POLLARD, *Soc.* **105**, 1767. Ebullioskopisches Verhalten in Wasser, Alkohol, Isoamylalkohol: T., P., *Soc.* **105**, 1760; in Chloroform: T., *Soc.* **99**, 892. Potentialdifferenz an der Grenze von wäßr. Tetraäthylammoniumchlorid-Lösungen gegen Benzaldehyd und Anisaldehyd: BEUTNER, *Ph. Ch.* **87**, 397. Dielektr.-Konst. und elektrische Leitfähigkeit der Lösungen in Chloroform, Methylenchlorid und Äthylenchlorid: W., *C.* **1912** I, 1958; **1913** I, 587; **1914** I, 219; *Am. Soc.* **35**, 1652, 1654. — $C_8H_{20}N\cdot Br$. D_4^{25}: 1,3880 (WALDEN, *C.* **1912** I, 1958). Bei 25° lösen 100 g Wasser 279,5 g, 100 g Chloroform 25,01 g (PEDDLE, TURNER, *Soc.* **103**, 1205). Geschwindigkeit der Absorption von Wasserdampf aus Luft bei 25°: P., *Soc.* **105**, 1036. Kryoskopisches Verhalten in Essigsäure, Urethan und p-Toluidin: TURNER, POLLARD, *Soc.* **105**, 1768. Ebullioskopisches Verhalten in Wasser, Alkohol, Isoamylalkohol und Essigsäure: T., P., *Soc.* **105**, 1761; in Chloroform: T., *Soc.* **99**, 892; in Äthylenchlorid: WALDEN, *C.* **1914** I, 603. Dielektr.-Konst. und elektrische Leitfähigkeit der Lösungen in Chloroform, Methylenchlorid und Ameisensäureäthylester: W., *C.* **1912** I, 1958; **1913** I, 587; **1914** I, 219; *Am. Soc.* **35**, 1652, 1654. — $C_8H_{20}N\cdot I$. F: oberhalb 200° (WALDEN, *C.* **1914** I, 1800). Bei 25° lösen 100 g Wasser 45,0 g, 100 g Chloroform 1,55 g (PEDDLE, TURNER, *Soc.* **103**, 1205). Geschwindigkeit der Absorption von Wasserdampf aus Luft bei 25°: P., *Soc.* **105**, 1036. Bei 60° lösen sich 0,063 Mol in 1 Liter Urethan (STUCKGOLD, *J. Chim. phys.* **15**, 505). Kryoskopisches Verhalten in Ameisensäure, Phenol, p-Toluidin und Diphenylamin: TURNER, POLLARD, *Soc.* **105**, 1761; in reinem und NH_4I enthaltendem Anilin: SSACHANOW, Ж. **48**, 370; *C.* **1924** I, 2409. Ebullioskopisches Verhalten in Wasser, Alkohol und Isoamylalkohol: T., P., *Soc.* **105**, 1761. Dielektr.-Konst. von Lösungen in Methylenchlorid: W., *C.* **1913** I, 587; *Am. Soc.* **35**, 1654. Elektrische Leitfähigkeit wäßr. Lösungen zwischen 0° und 35°: SHAEFFER, JONES, *Am.* **49**, 216. Elektrische Leitfähigkeit der Lösungen in Chloroform, Methylenchlorid und Äthylenchlorid: W., *C.* **1914** I, 219; in Urethan bei 60°: ST., *J. Chim. phys.* **15**, 510; in Anilin bei 0° und 25°: PEARCE, *J. phys. Chem.* **19**, 25; in reinem und NH_4I und Anilinhydrobromid enthaltendem Anilin: Ss., Ж. **46**, 532; *Ph. Ch.* **87**, 446; in o-Toluidin bei 25°: Ss., PRSCHEBOROWSKY, *Z. El. Ch.* **20**, 40; in verschiedenen organischen Flüssigkeiten: GHOSH, *Soc.* **113**, 630. Elektrische Leitfähigkeit in Wasser und organischen Flüssigkeiten, in Gegenwart und Abwesenheit von Kaliumjodid: PHILIP, COURTMAN, *Soc.* **97**, 1267; DAWSON, LESLIE, *Soc.* **99**, 1602; in organischen Lösungsmitteln bei tiefen Temperaturen: WALDEN, *Ph. Ch.* **73**, 262; bei hohen Drucken: SCHMIDT, *Ph. Ch.* **75**, 313. Physiologische Wirkung von Tetraäthylammoniumjodid: BARGER, DALE, *C.* **1911** I, 28. — $C_8H_{20}N\cdot ClO_3$. Krystalle (aus Alkohol oder Wasser). F: 223° (Zers.); leicht entflammbar (DATTA, CHOUDHURY, *Am. Soc.* **38**, 1084). — $C_8H_{20}N\cdot ClO_4$. Rhombische (?) Platten (HOFMANN, HÖBOLD, QUOOS, *A.* **386**, 313). Löslichkeit in Wasser: HOFMANN, ROTH, HÖBOLD, METZLER, *B.* **43**, 2626; H., H., Q. Zerfällt oberhalb 300° (H., R., H., M.). — $C_8H_{20}N\cdot NO_3$. F: oberhalb 200° (WALDEN, *C.* **1914** I, 1800). D_4^{25}: 1,1622 (W., *C.* **1912** I, 1959). Dielektr.-Konst. der Lösungen in Chloroform und Methylenchlorid: W., *C.* **1912** I, 1958; **1913** I, 587; *Am. Soc.* **35**, 1652, 1654. Elektrische Leitfähigkeit der Lösungen in Chloroform und Methylenchlorid: W., *C.* **1914** I, 219. — $(C_8H_{20}N)_2SiO_3$. Weiße, amorphe, hygroskopische Masse. Löslich in Wasser und wäßrigem Alkohol. Zersetzt sich beim Erhitzen. Schmilzt beim Erwärmen in Äther zu einem gelben Öl, das nicht in Lösung geht (SCHWARZ, *B.* **49**, 2363). — $C_8H_{20}N\cdot Br + 2CuBr$. Krystalle. F: 130°; bräunt sich an der Luft (DATTA, SEN, *Am. Soc.* **39**, 758). — $2C_8H_{20}N\cdot I$

$+CuI_2$. Brauner Niederschlag; wird durch Wasser leicht zersetzt (D., *Soc.* **103**, 431). — $C_8H_{20}N\cdot Br+AuBr_3$. Rotbraune Krystalle (aus Alkohol und verd. Bromwasserstoffsäure); sehr wenig löslich in Wasser (GUTBIER, HUBER, *Z. anorg. Ch.* **85**, 366). — $4C_8H_{20}N\cdot I+3AuI_3$. Schwarzer Niederschlag (GUPTA, *Am. Soc.* **36**, 750). — $2C_8H_{20}N\cdot I+CdI_2$. Weißes Pulver (D., *Am. Soc.* **35**, 950). — $2C_8H_{20}N\cdot I+HgI_2$. Citronengelbes Pulver (D., *Am. Soc.* **35**, 953). — $2C_8H_{20}N\cdot I+3HgI_2$. Citronengelbes Pulver (D.). — $(C_8H_{20}N)_2Cr_2O_7+3Hg(CN)_2$. Hexagonale(?) gelbrote Krystalle (STRÖMHOLM, *Z. anorg. Ch.* **90**, 368). — $2C_8H_{20}N\cdot Cl+SnCl_4$. Existiert in zwei Modifikationen: 1. pseudosymmetrisch; D^{18}: 1,477; 2. regulär, hexakistetraedrisch, stabil oberhalb 108° (RIES, *Z. Kr.* **49**, 542). — $2C_8H_{20}N\cdot Br+SnBr_4$. Existiert in zwei Modifikationen: 1. pseudosymmetrisch (aus Wasser); D^{16}: 1,98; 2. regulär, hexakistetraedrisch, stabil oberhalb 112° (R., *Z. Kr.* **49**, 543). — $2C_8H_{20}N\cdot Cl+PbCl_4$. Gelbe Krystalle (GUTBIER, WISSMÜLLER, *J. pr.* [2] **90**, 502). — $3C_8H_{20}N\cdot Br+2PbBr_2$. Weiß (DATTA, SEN, *Am. Soc.* **39**, 753). — $3C_8H_{20}N\cdot I+2PbI_2$. Hellgelbes Pulver. F: 212°; wird beim Aufbewahren grau (D., S., *Am. Soc.* **39**, 752). — $2C_8H_{20}N\cdot Br+BiBr_3$. Hellgelber Niederschlag (D., S., *Am. Soc.* **39**, 756). — $C_8H_{20}N\cdot I+BiI_3$. Gelbbraunes Pulver (D., S., *Am. Soc.* **39**, 755). — $2C_8H_{20}N\cdot Br+SeBr_4$(?). Rote Krystalle; löslich in Wasser (G., ENGEROFF, *Z. anorg. Ch.* **89**, 310). — $C_8H_{20}N\cdot WOCl_4+H_2O$. Hellblaue Prismen. Löslich in Alkohol und Methanol. An der Luft ziemlich beständig; zersetzt sich beim Erhitzen unter HCl-Abspaltung (COLLENBERG, *Z. anorg. Ch.* **102**, 273). — $2C_8H_{20}N\cdot Cl+RuCl_3$. Schwarze Krystalle (aus verd. Salzsäure) (G., KRAUSS, *J. pr.* [2] **91**, 109). — $2C_8H_{20}N\cdot Cl+RuCl_4$. Schwarze Krystalle (G., KRAUSS, *J. pr.* [2] **91**, 114). — $4C_8H_{20}N\cdot Cl+RhCl_3$. Krystalle. Leicht löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol (v. FRAENKEL, *M.* **35**, 133). — $3C_8H_{20}N\cdot Cl+2RhCl_3$. Hellbraune Plättchen (v. F., *M.* **35**, 134). — $2C_8H_{20}N\cdot Cl+PdCl_4$. Rote Blättchen und Nadeln (G., FELLNER, *Z. anorg. Ch.* **95**, 147). — $C_8H_{20}N\cdot Br+PdBr_2$. Dunkelbraune Krystalle (aus Alkohol) (G., F., *Z. anorg. Ch.* **95**, 174). — $2C_8H_{20}N\cdot Br+PdBr_4$. Schwarzgrüne Nadeln (G., F., *Z. anorg. Ch.* **95**, 156). — $2C_8H_{20}N\cdot Cl+OsCl_4$. Rotgelbe reguläre Krystalle (aus verd. Salzsäure) (G., MEHLER, *Z. anorg. Ch.* **89**, 334). — $2C_8H_{20}N\cdot Br+OsBr_4$. Dunkelrotbraune Krystalle (G., M., *Z. anorg. Ch.* **89**, 318). — $2C_8H_{20}N\cdot Cl+IrCl_4$. Dunkelbraunrote Krystalle (aus verd. Salzsäure) (G., OTTENSTEIN, *Z. anorg. Ch.* **89**, 346). Orangefarbenes Krystallmehl (aus Alkohol) oder braune, durchsichtige Nadeln (aus Wasser); ziemlich leicht löslich in Wasser, sehr wenig in Alkohol (v. F., *M.* **35**, 127). — $2C_8H_{20}N\cdot Cl+PtCl_4$. Pseudosymmetrisch; D: 1,716; geht beim Erwärmen auf 95° in eine reguläre, hexakistetraedrische Modifikation über; zersetzt sich bei ca. 250° (RIES, *Z. Kr.* **49**, 541). — $2C_8H_{20}N\cdot Br+PtBr_4$. Rote Krystalle (G., RAUSCH, *J. pr.* [2] **88**, 413). Existiert in zwei Modifikationen: 1. pseudosymmetrisch; D^{17}: 2,208; stabil unterhalb 124°; 2. regulär, hexakistetraedrisch, stabil oberhalb 124° (RIES, *Z. Kr.* **49**, 542). — $2C_8H_{20}N\cdot I+PtI_4$. Rot, sehr wenig löslich in Wasser (DATTA, *Soc.* **103**, 429).

b) Kuppelungsprodukte aus Äthylamin und Oxo- bezw. Oxyoxoverbindungen.

Oxymethyl-diäthylamin, Diäthylaminomethanol $C_5H_{13}ON = (C_2H_5)_2N\cdot CH_2\cdot OH$ *(S. 106)*. Liefert mit Aceton in Gegenwart von Barytwasser bei 20—30° 4-Diäthylamino-butanon-(2) und N-Tetraäthyl-β-acetyl-trimethylendiamin; reagiert analog mit Methyläthylketon (BAYER & Co., D. R. P. 266656; *C.* **1913** II, 1832; *Frdl.* **11**, 786).

Methoxymethyl-diäthylamin $C_6H_{15}ON = (C_2H_5)_2N\cdot CH_2\cdot O\cdot CH_3$. *B.* Aus Diäthylamin und Chlordimethyläther in Äther unter Kühlung (MERCK, D. R. P. 273323; *C.* **1914** I, 1718; *Frdl.* **12**, 761). — Farblose Flüssigkeit von stechendem Geruch. Kp_{68}: 53°. Löslich in Wasser und Salzsäure.

N-Diäthylaminomethyl-N'-isovaleryl-harnstoff $C_{11}H_{23}O_2N_3 = (CH_3)_2CH\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH\cdot CO\cdot NH\cdot CH_2\cdot N(C_2H_5)_2$. *B.* Beim Kochen von Isovalerylharnstoff in alkoh. Lösung mit Diäthylamin und Formaldehyd (EINHORN, D. R. P. 284440; *C.* **1915** II, 108; *Frdl.* **12**, 702). — Krystalle (aus Äther). F: 46—48°.

Isobutyliden-äthylamin $C_6H_{13}N = C_2H_5\cdot N:CH\cdot CH(CH_3)_2$. D_4^{20}: 0,7399; n_D^{20}: 1,4050 (DELÉPINE, *A. ch.* [8] **25**, 559).

Isoamyliden-äthylamin $C_7H_{15}N = C_2H_5\cdot N:CH\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Aus Isovaleraldehyd und Äthylamin (MAILHE, *Bl.* [4] **25**, 324). — Kp: 125°. — Bei der katalytischen Hydrierung in Gegenwart von Nickel bei 190—200° entsteht hauptsächlich Äthylisoamylamin.

Äthylisocyanid, Äthylcarbylamin $C_3H_5N = C_2H_5\cdot N:C<$ *(S. 107)*. $4C_2H_5\cdot NC+Fe(CN)_2$. Diese Formel kommt nach HARTLEY (*Soc.* **99**, 1549), der von FREUND (*B.* **21**, 935; *Hptw. Bd. II, S. 246*) als „Ferrocyanäthyl" $C_{14}H_{20}N_6Fe = 4C_2H_5\cdot CN+Fe(CN)_2$(?) bezeichneten Verbindung zu[1]). — Über Verbindungen, die aus $Ag_3[Co(CN)_6]$ und Äthyljodid

---

[1]) Vgl. dazu auch die nach dem Literatur-Schlußtermin des Ergänzungswerkes [1. I. 1920] veröffentlichte Arbeit von HÖLZL, *M.* **48**, 80.

stehen und wahrscheinlich Derivate von Äthylisocyanid sind, vgl. BOLSER, RICHARDSON, *Am. Soc.* **35**, 377. — $2C_3H_5N+Pt(CN)_2$. Vgl. hierüber TSCHUGAJEW, TEEARU, *B.* **47**, 2647.

Acetylaceton-äthylimid $C_7H_{13}ON = C_2H_5\cdot N:C(CH_3)\cdot CH_2\cdot CO\cdot CH_3$ bezw. $C_2H_5\cdot NH\cdot C(CH_3):CH\cdot CO\cdot CH_3$ bezw. $C_2H_5\cdot N:C(CH_3)\cdot CH:C(OH)\cdot CH_3$ *(S. 108)*. Zur Konstitution vgl. RÜGHEIMER, *B.* **47**, 2759. — *B.* Aus flüssigem Äthylamin und Acetylaceton unter Kühlung (R., *B.* **47**, 2762). — Gibt in absol. Alkohol mit $FeCl_3$ eine blutrote Färbung. Verhalten gegen Natronlauge: R., *B.* **47**, 2760.

d-Glucose-äthylimid $C_8H_{17}O_5N$ = $HO\cdot CH_2\cdot [CH(OH)]_4\cdot CH:N\cdot C_2H_5$ bezw. $HO\cdot CH_2\cdot CH\cdot [CH(OH)]_3\cdot CH\cdot NH\cdot C_2H_5$ (CH und CH durch O verbunden). *B.* Aus d-Glucose und 3 Mol Äthylamin in wenig Alkohol (IRVINE, THOMSON, GARRETT, *Soc.* **103**, 245). — Prismen. F: 107—108° (Zers.). Anfangsdrehung in alkoh. Lösung (c = 0,8) $[\alpha]_D$: —21,98°; Enddrehung (nach einer Stunde) $[\alpha]_D$: —12,48°. — Wird durch kaltes Wasser hydrolysiert.

c) *Äthylaminderivate von Mono- und Dicarbonsäuren.*

Ameisensäure-diäthylamid, N.N-Diäthyl-formamid, Formyldiäthylamin $C_5H_{11}ON = (C_2H_5)_2N\cdot CHO$ *(S. 109)*. Reagiert mit Allylenmagnesiumbromid unter Bildung von 4-Diäthylamino-heptadiin-(2.5) (VIGUIER, *C. r.* **153**, 956; *A. ch.* [8] **28**, 526).

Chloressigsäure-äthylamid, N-Äthyl-chloracetamid, Chloracetyläthylamin $C_4H_8ONCl = C_2H_5\cdot NH\cdot CO\cdot CH_2Cl$. *B.* Aus Äthylamin und Chloracetylchlorid in Gegenwart von Natronlauge (JACOBS, HEIDELBERGER, *J. biol. Chem.* **21**, 149). — F: 22—22,5° (korr.). Kp_{13}: 97,5—98,5°.

Chloressigsäure-diäthylamid, N.N-Diäthyl-chloracetamid, Chloracetyldiäthylamin $C_6H_{12}ONCl = (C_2H_5)_2N\cdot CO\cdot CH_2Cl$. *B.* Aus 1 Mol Diäthylamin und 1 Mol Chloracetylchlorid in Gegenwart von Natronlauge (JACOBS, HEIDELBERGER, *J. biol. Chem.* **21**, 149) oder aus 2 Mol Diäthylamin und 1 Mol Chloracetylchlorid in Äther (HAHN, LOOS, *B.* **51**, 1442). — Stechend riechende Flüssigkeit. Kp_{21}: 126,5—128,5° (J., H.); Kp_{25}: 190—195° (H., L.). Leicht löslich in Wasser (J., H.). — Reizt die Schleimhäute (J., H.; H., L.).

N-Äthyl-diacetamid, Diacetyläthylamin $C_6H_{11}O_2N = C_2H_5\cdot N(CO\cdot CH_3)_2$ *(S. 110)*. *B.* Beim Kochen von N-Äthyl-acetamid mit 7 Tln. Acetanhydrid (FRANCHIMONT, DUBSKY, *R.* **30**, 184). Das Hydrochlorid entsteht aus Äthylamin und Acetylchlorid in wasserfreiem Äther (DEHN, *Am. Soc.* **34**, 1403). — Kp: 195—199° (D.). — $C_6H_{11}O_2N+HCl$. Hygroskopische Nadeln. F: 65° (D.).

γ-Chlor-n-valeriansäure-diäthylamid, [γ-Chlor-n-valeryl]-diäthylamin $C_9H_{18}ONCl = (C_2H_5)_2N\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CHCl\cdot CH_3$. *B.* Aus γ-Chlor-n-valerylchlorid und Diäthylamin in wasserfreiem Äther (WOHLGEMUTH, *A. ch.* [9] **2**, 302). — Fruchtartig riechende Flüssigkeit. Kp_{17}: 139—140°. — Zersetzt sich langsam unter Abscheidung von Diäthylaminhydrochlorid.

α-Brom-isovaleriansäure-äthylamid, [α-Brom-isovaleryl]-äthylamin $C_7H_{14}ONBr = C_2H_5\cdot NH\cdot CO\cdot CHBr\cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Aus α-Brom-isovalerylbromid und Äthylamin in wäßr. Lösung (LIEBRECHT, D. R. P. 261877; *C.* **1913** II, 395; *Frdl.* **11**, 939). — Nadeln. F: 120°. Schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol, Aceton, Chloroform und Äther.

Oxalsäure-amid-äthylamid, Äthyl-oxamid $C_4H_8O_2N_2 = C_2H_5\cdot NH\cdot CO\cdot CO\cdot NH_2$ *(S. 112)*. Gibt beim Erwärmen mit Oxalylchlorid ohne Lösungsmittel N-Äthyl-tetraoxopiperazin; in Gegenwart von Benzol N.N'-Carbonyl-bis-äthyloxamid (s. u.) (DUBSKY, BLUMER, *B.* **52**, 216).

Oxalsäure-bis-äthylamid, N.N'-Diäthyl-oxamid $C_6H_{12}O_2N_2 = C_2H_5\cdot NH\cdot CO\cdot CO\cdot NH\cdot C_2H_5$ *(S. 112)*. F: 178,5° (CHABLAY, *A. ch.* [9] **1**, 491).

N.N'-Carbonyl-bis-äthyloxamid $C_9H_{14}O_5N_4 = (C_2H_5\cdot NH\cdot CO\cdot CO\cdot NH)_2CO$. *B.* Aus N-Äthyl-oxamid in Benzol und Oxalylchlorid auf dem Wasserbade (DUBSKY, BLUMER, *B.* **52**, 217). — Krystalle (aus Alkohol). Schmilzt zwischen 175° und 187°.

Oxalsäure-diäthylamid-nitril, Diäthyl-oxamidsäurenitril, Cyanameisensäurediäthylamid $C_6H_{10}ON_2 = (C_2H_5)_2N\cdot CO\cdot CN$ *(S. 113)*. Beim Sättigen der alkoh. Lösung mit NH_3 und H_2S entsteht Monothiooxalsäure-amid-diäthylamid (ATKINSON, *Soc.* **105**, 1292).

Monothiooxalsäure-amid-diäthylamid, N.N-Diäthyl-monothiooxamid $C_6H_{12}ON_2S = (C_2H_5)_2N\cdot CO\cdot CS\cdot NH_2$. *B.* Aus Cyanameisensäurediäthylamid beim Sättigen der alkoh. Lösung mit NH_3 und H_2S (ATKINSON, *Soc.* **105**, 1292). — Gelbe Tafeln (aus Alkohol). F: 126—127°.

N.N'-Diäthyl-N.N'-diacetyl-oxamid $C_{10}H_{16}O_4N_2 = CH_3\cdot CO\cdot N(C_2H_5)\cdot CO\cdot CO\cdot N(C_2H_5)\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Beim Erhitzen von Essigsäureäthylamid mit Oxalylchlorid in Benzol (BORNWATER, *C.* **1911** II, 441; *R.* **31**, 121). — Krystalle (aus Wasser). F: 129—130°. Schwer löslich in siedendem Wasser.

d) Äthylaminderivate der Kohlensäure.

Kohlensäure-äthylamid, N-Äthyl-carbamidsäure $C_3H_7O_2N = C_2H_5\cdot NH\cdot CO_2H$. **Äthylaminsalz** $C_3H_7O_2N + C_2H_7N$. *B.* Beim Zusammenleiten von CO_2 und trocknem Äthylamingas unter Kühlung (FICHTER, BECKER, *B.* **44**, 3482). Hygroskopische Krystalle. Schmilzt im zugeschmolzenen Röhrchen bei 118°. Leicht löslich in Wasser und Alkohol. Geht beim Erhitzen im Rohr auf 150° in N.N'-Diäthyl-harnstoff über.

Kohlensäure-äthylester-äthylamid, N-Äthyl-carbamidsäure-äthylester, N-Äthyl-urethan $C_5H_{11}O_2N = C_2H_5\cdot NH\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ *(S. 114)*. *B.* Durch Einw. von Natriumäthylat in absol. Alkohol auf N-Brom-propionamid (MAUGUIN, *A. ch.* [8] **22**, 323). — Kp_{760}: 170°; Kp_{15}: 79—80°. D^{15}: 0,997. n_D: 1,423.

Kohlensäure-tert.-amylester-äthylamid, N-Äthyl-carbamidsäure-tert.-amylester $C_8H_{17}O_2N = C_2H_5\cdot NH\cdot CO_2\cdot C(CH_3)_2\cdot CH_2\cdot CH_3$. *B.* Aus dem Chlorameisensäureester des Dimethyläthylcarbinols und Äthylamin in Äther (MERCK, D. R. P. 254472; *C.* **1913** I, 346; *Frdl.* **11**, 948). — Öl. Kp_{13}: 89°; Kp_{11}: 86°. — Spaltet beim Schütteln mit kalter 50%iger Schwefelsäure CO_2 ab.

N-Äthyl-carbaminylglykolsäure $C_5H_9O_4N = C_2H_5\cdot NH\cdot CO\cdot O\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Aus N-Äthyl-thiocarbaminylglykolsäure und Brom in wäßr. Lösung (HOLMBERG, *J. pr.* [2] **84**, 658). Aus N-Äthyl-thiocarbaminylglykolsäureanhydrid $C_2H_5\cdot N$——CO (Syst. No. 4298) in

CS · O · CH_2

alkal. Lösung mit Brom oder $KMnO_4$ (AHLQVIST, *J. pr.* [2] **99**, 72). — Prismen (aus Benzol). F: 87—88° (A.), 85—86° (H.). Leicht löslich in Wasser, Alkohol, Chloroform, weniger in Ligroin (A.). — Zerfällt in wäßriger Lösung beim Erhitzen in Glykolsäure, CO_2 und Äthylamin. — $KC_5H_8O_4N$. Tafeln. Sehr leicht löslich in Wasser. — $AgC_5H_8O_4N$. Nadeln. — $Ba(C_5H_8O_4N)_2 + H_2O$. Verfilzte Masse. Sehr leicht löslich in Wasser.

N-Äthyl-carbaminylglykolsäureäthylester $C_7H_{13}O_4N = C_2H_5\cdot NH\cdot CO\cdot O\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Beim Sättigen einer alkoh. Lösung der Säure (s. o.) mit HCl (AHLQVIST, *J. pr.* [2] **99**, 75). — Irisierende Schuppen oder Tafeln (aus Wasser). F: 46—47°. Leicht löslich in Alkohol, Äther, Benzol und Chloroform.

N-Äthyl-carbaminylglykolsäureamid $C_5H_{10}O_3N_2 = C_2H_5\cdot NH\cdot CO\cdot O\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Beim Sättigen einer alkoh. Lösung des Äthylesters mit NH_3 (AHLQVIST, *J. pr.* [2] **99**, 76). — Krystalle (aus Wasser). F: 120,5—121,5°. Ziemlich leicht löslich in Alkohol, schwer in Äther, Benzol, Chloroform und kaltem Wasser.

Kohlensäure-amid-äthylamid, N-Äthyl-harnstoff $C_3H_8ON_2 = C_2H_5\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$ *(S. 115)*. Existiert in zwei Modifikationen vom Schmelzpunkt 85,6° und 95° (MÜLLER, *Ph. Ch.* **86**, 232; vgl. auch SCHAUM, SCHAELING, KLAUSING, *A.* **411**, 193). Krystallisationsgeschwindigkeit dieser beiden Formen: M. — Einw. von Natriumhypobromit: v. CORDIER, *M.* **35**, 28. Liefert mit salpetriger Säure hauptsächlich N-Nitroso-N-äthyl-harnstoff (WERNER, *Soc.* **115**, 1100). Liefert beim Erhitzen mit Dimethylsulfat auf 80° und schnellen Abkühlen O-Methyl-N-äthyl-isoharnstoff (W., *Soc.* **105**, 929). Gibt mit Oxalylchlorid N-Äthyl-parabansäure und Oxalsäure-bis-äthylureid (BILTZ, TOPP, *B.* **46**, 1397).

S. 115, Z. 25 v. o. vor „*vgl.* DEGNER" *schalte ein* „THIELE, LACHMAN, *A.* **288**, *285*".

Kohlensäure-bis-äthylamid, N.N'-Diäthyl-harnstoff, symm. Diäthylharnstoff $C_5H_{12}ON_2 = CO(NH\cdot C_2H_5)_2$ *(S. 115)*. *B.* Durch Einw. von H_2S auf Äthylisocyanat (LADENBURG, *B.* **2**, 30; ANSCHÜTZ, *A.* **371**, 215). Aus Dithiokohlensäure-O.S-dimethylester und aus Dithiokohlensäure-S.S'-dimethylester und Äthylamin bei 100° (DELÉPINE, SCHVING, *Bl.* [4] **7**, 897). Beim Erhitzen von N-äthyl-carbamidsaurem Äthylamin im Rohr auf 150° (FICHTER, BECKER, *B.* **44**, 3482). — F: 112° (D., SCHV.). — Verhalten beim Erhitzen mit Wasser: F., B. Gibt mit Oxalylchlorid N.N'-Diäthyl-parabansäure (BILTZ, TOPP, *B.* **46**, 1398).

N-Äthyl-N'-acetyl-harnstoff $C_5H_{10}O_2N_2 = C_2H_5\cdot NH\cdot CO\cdot NH\cdot CO\cdot CH_3$ *(S. 116)*. *B.* Aus Propionamid und N-Brom-acetamid-natrium in Benzol (MAUGUIN, *A. ch.* [8] **22**, 338). Aus Acetamid und N-Brom-propionamid-natrium in Benzol (M., *A. ch.* [8] **22**, 341). Bei der Einw. von Bromlauge auf ein Gemisch von Acetamid und Propionamid auf dem Wasserbad (ODENWALD, *A.* **418**, 334). — Trikline Tafeln; F: 124° (M.). Leicht löslich in kaltem Wasser, ziemlich schwer in Alkohol, schwer in Äther (O.). — Liefert mit Kalilauge N-Äthyl-harnstoff (M.).

N-Äthyl-N'-chloracetyl-harnstoff $C_5H_9O_2N_2Cl = C_2H_5\cdot NH\cdot CO\cdot NH\cdot CO\cdot CH_2Cl$. *B.* Beim Kochen von N-Äthyl-harnstoff mit Chloracetylchlorid in Benzol (JACOBS, HEIDELBERGER, ROLF, *Am. Soc.* **41**, 473). — Nadeln (aus Benzol). F: 141,5—142,5° (korr.). Löslich in Aceton, Chloroform und Alkohol, schwer löslich in kaltem Benzol.

N-Äthyl-N'-propionyl-harnstoff $C_6H_{12}O_2N_2 = C_2H_5\cdot NH\cdot CO\cdot NH\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH_3$ *(S. 116)*. *B.* Aus Propionamid und N-Brom-propionamid-natrium in Benzol oder aus

Propionamid und N-Brom-acetamid-natrium in Benzol (MAUGUIN, *A. ch.* [8] **22**, 335, 337). — F: 100°.

Oxalsäure-bis-äthylureid $C_8H_{14}O_4N_4$ = $C_2H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot NH \cdot CO \cdot CO \cdot NH \cdot CO \cdot NH \cdot C_2H_5$. *B.* In geringer Menge aus N-Äthyl-harnstoff und Oxalylchlorid (BILTZ, TOPP, *B.* **46**, 1397, 1411). — Nädelchen (aus Eisessig). F: 220—222° (Zers.). — Spaltet bei der Einw. von Kalilauge (D: 1,1—1,4) Äthylamin ab (B., T., *B.* **46**, 1411). Gibt beim Kochen mit Eisessig N-Äthyl-parabansäure (B., T., *B.* **46**, 1397).

ω-Äthyl-allophansäuremethylester $C_5H_{10}O_3N_2$ = $C_2H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot NH \cdot CO_2 \cdot CH_3$. *B.* Aus N-Brom-propionamid-natrium und Carbamidsäuremethylester in Benzol (MAUGUIN, *A. ch.* [8] **22**, 329). — Nadeln (aus Wasser). F: 95°. Sublimiert zwischen 40° und 50°. Ziemlich löslich in siedendem Wasser, leicht in den üblichen organischen Lösungsmitteln.

ω-Äthyl-allophansäureäthylester $C_6H_{12}O_3N_2$ = $C_2H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot NH \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Aus N-Brom-propionamid-natrium und Urethan in Benzol (MAUGUIN, *A. ch.* [8] **22**, 329). — Nadeln (aus Petroläther). F: 72°. Sehr leicht löslich in Wasser und organischen Lösungsmitteln.

ω-Äthyl-allophansäurepropylester $C_7H_{14}O_3N_2$ = $C_2H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot NH \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3$. *B.* Aus N-Brom-propionamid-natrium und Carbamidsäurepropylester in Benzol (MAUGUIN, *A. ch.* [8] **22**, 330). — Blättchen. F: 81°. Schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in organischen Lösungsmitteln.

ω-Äthyl-allophansäureisobutylester $C_8H_{16}O_3N_2$ = $C_2H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot NH \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Aus N-Brom-propionamid-natrium und Carbamidsäureisobutylester in Benzol (MAUGUIN, *A. ch.* [8] **22**, 330). — Blättchen (aus Petroläther). F: 87°. Sehr wenig löslich in Wasser.

ω-Äthyl-allophansäureisoamylester $C_9H_{18}O_3N_2$ = $C_2H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot NH \cdot CO_2 \cdot C_5H_{11}$. *B.* Aus N-Brom-propionamid-natrium und Carbamidsäureisoamylester in Benzol (MAUGUIN, *A. ch.* [8] **22**, 331). — Nadeln (aus Petroläther). F: 67—68°. Sehr wenig löslich in siedendem Wasser.

O-Methyl-N-äthyl-isoharnstoff $C_4H_{10}ON_2$ = $C_2H_5 \cdot N:C(O \cdot CH_3) \cdot NH_2$ bezw. $C_2H_5 \cdot NH \cdot C(O \cdot CH_3):NH$. *B.* Aus N-Äthyl-harnstoff und Dimethylsulfat durch Erwärmen auf 80° und schnelles Abkühlen (WERNER, *Soc.* **105**, 929). — Zersetzung des sauren Methylsulfats beim Erhitzen: W. — $2C_4H_{10}ON_2 + 2HCl + PtCl_4$. Orangerote, vierseitige Prismen. F: 142°. — Das Pikrat schmilzt bei 147°.

N-Methyl-N'-äthyl-guanidin $C_4H_{11}N_3$ = $CH_3 \cdot NH \cdot C(:NH) \cdot NH \cdot C_2H_5$. *B.* Bei Einw. von alkal. $KMnO_4$-Lösung auf Äthylkreatinin (Syst. No. 3587) (HENZERLING, *Ar.* **248**, 601). — $2C_4H_{11}N_3 + 2HCl + PtCl_4$. Rotgelbe Tafeln oder Prismen. F: 182—183° (Zers.).

Kohlensäure-äthylamid-hydrazid, 4-Äthyl-semicarbazid $C_3H_9ON_3$ = $C_2H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot NH \cdot NH_2$. *B.* Aus dem Äthylsemicarbazon der Phenylbrenztraubensäure (Syst. No. 1290) und kalter konz. Salzsäure (BOUGAULT, *C. r.* **160**, 627; *A. ch.* [9] **5**, 338). — Wurde nicht völlig rein erhalten. F: oberhalb 100°. Leicht löslich in Wasser und Alkohol, löslich in Chloroform, sehr wenig löslich in Äther. — Bildet ein in Wasser und Alkohol lösliches krystallinisches Hydrochlorid.

Hydrazindicarbonsäure-bis-äthylamid $C_6H_{14}O_2N_4$ = $C_2H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot NH \cdot NH \cdot CO \cdot NH \cdot C_2H_5$. *B.* Aus Hydrazodicarbonazid und Äthylamin in Benzol bei 70° (STOLLÉ, *B.* **43**, 2470). Aus Äthylisocyanat und Hydrazin in äther. Lösung (MAUGUIN, *A. ch.* [8] **22**, 318). — Blättchen (aus heißem Wasser); F: 255° (ST.), 250° (M.). Löslich in siedender Essigsäure, sehr wenig löslich in Wasser und den üblichen organischen Lösungsmitteln (M.). Die wäßr. Lösung reduziert ammoniakalische $AgNO_3$-Lösung und FEHLINGsche Lösung beim Erwärmen.

Azodicarbonsäure-bis-äthylamid $C_6H_{12}O_2N_4$ = $C_2H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot N:N \cdot CO \cdot NH \cdot C_2H_5$. *B.* Aus Äthylamin und Azodicarbonsäurediäthylester (DIELS, Priv.-Mitt.). — Orangerote Blättchen. F: 133°. — Gibt beim Erhitzen mit P_2O_5 Äthylisocyanat und andere Produkte (D., PAQUIN, *B.* **46**, 2006). Liefert mit Dimethylamin in Äther die Verbindung $C_8H_{19}O_2N_5$ (s. u.). — $Ag_2C_6H_{10}O_2N_4$. Rotgelbes Pulver. Verpufft bei 144° unter Bildung von Äthylisocyanat. Löslich in Ammoniak und Salpetersäure, sonst unlöslich. Gibt mit äther. Jodlösung AgI und Äthylisocyanat.

Verbindung $C_8H_{19}O_2N_5$. Zur Konstitution vgl. DIELS, *A.* **429**, 14. — *B.* Aus Azodicarbonsäure-bis-äthylamid in absol. Äther und Dimethylamin (DIELS, PAQUIN, *B.* **46**, 2011). — Platten (aus Äther). Zersetzt sich bei 109—111°. Sehr leicht löslich in Alkohol, Benzol, Chloroform, leicht in Wasser, schwer in Äther. — Wird beim Erwärmen mit Wasser zersetzt. Gibt beim Erwärmen mit verd. Schwefelsäure Formaldehyd.

Kohlensäure-äthylamid-azid, N-Äthyl-carbamidsäureazid $C_3H_6ON_4$ = $C_2H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot N_3$. *B.* Aus HN_3 und Äthylisocyanat in Äther unter Kühlung (OLIVERI-MANDALÀ, NOTO, *G.* **43** I, 309). — Prismatische Tafeln. F: 10—14°. Kp_{28}: 90°. — Wird schon durch

kaltes Wasser verseift. Beim Erwärmen mit Anilin in Alkohol entsteht N-Äthyl-N'-phenylharnstoff und stickstoffwasserstoffsaures Anilin. Reagiert mit $C_6H_5 \cdot MgBr$ unter Bildung von N-Äthyl-benzamid (O.-M., *G.* **44** I, 669).

Thiokohlensäure-monoäthylamid, N-Äthyl-thiocarbamidsäure C_3H_7ONS = $C_2H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot SH$ bezw. $C_2H_5 \cdot NH \cdot CS \cdot OH$ bezw. $C_2H_5 \cdot N:C(OH)(SH)$ *(S. 117).* — $Hg(C_3H_6ONS)_2$. Liefert beim Erhitzen auf 160—165° N.N'-Diäthyl-harnstoff, COS und HgS (ANSCHÜTZ, *A.* **371**, 202, 225; *Ch. Z.* **34**, 89). — $Hg(C_3H_6ONS)_2 + HgCl_2$ oder $ClHg \cdot C_3H_6ONS$. Gibt beim Erhitzen auf 160—165° Äthylisocyanat, Äthylammoniumchlorid, $Hg_3S_2Cl_2$ und Kohlenoxysulfid (A., *A.* **371**, 207; *Ch. Z.* **34**, 89).

N-Äthyl-thiocarbaminylglykolsäure $C_5H_9O_3NS = C_2H_5 \cdot NH \cdot CS \cdot O \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. *B.* Aus Dithiocarbäthoxy-glykolsäure, Äthylammoniumchlorid und wäßr. Kalilauge (HOLMBERG, *J. pr.* [2] **84**, 654). Zur Bildung siehe auch 4-Oxo-2-thio-3-äthyl-oxazolidin (Syst. No. 4298). — Nadeln oder Prismen (aus Benzol). F: 97,5—98°. Löslich in ca. 15 Tln. Wasser bei Zimmertemperatur. Leicht löslich in heißem Wasser, Alkohol, Äther und Eisessig unter Anhydrisierung zu 4-Oxo-2-thio-3-äthyl-oxazolidin. Gibt in wäßr. Lösung mit Brom N-Äthyl-carbaminylglykolsäure. — $Ba(C_5H_8O_3NS)_2 + 3H_2O$. Tafeln.

Thiokohlensäure-amid-äthylamid, N-Äthyl-thioharnstoff $C_3H_8N_2S = C_2H_5 \cdot NH \cdot CS \cdot NH_2$ *(S. 117).* Gibt mit Oxalylchlorid und wasserfreiem Äther bei Siedetemperatur 1-Äthyl-2-thio-parabansäure (Syst. No. 3614) (BILTZ, TOPP, *B.* **46**, 1403).

Thiokohlensäure-bis-äthylamid, N.N'-Diäthyl-thioharnstoff $C_5H_{12}N_2S = (C_2H_5 \cdot NH)_2CS$ *(S. 118).* *B.* Beim Erhitzen des Quecksilbersalzes der N-Äthyl-dithiocarbamidsäure auf 160—165° (ANSCHÜTZ, *A.* **371**, 210; *Ch. Z.* **34**, 89). — Gibt bei der elektrolytischen Oxydation in Überchlorsäure das Perchlorat des Tetraäthyl-formamidindisulfids $C_2H_5 \cdot NH \cdot C(:N \cdot C_2H_5) \cdot S \cdot S \cdot C(:N \cdot C_2H_5) \cdot NH \cdot C_2H_5$ (FICHTER, BRAUN, *B.* **47**, 1528).

S-Methyl-N-äthyl-isothioharnstoff $C_4H_{10}N_2S = C_2H_5 \cdot NH \cdot C(S \cdot CH_3):NH$. *B.* Das Hydrojodid entsteht bei der Einw. von Methyljodid auf N-Äthyl-thioharnstoff (GOLDSCHMIDT, HOUGEN, *Z. El. Ch.* **22**, 339). — $C_4H_{10}N_2S + HI$. Elektrische Leitfähigkeit in wäßr. Lösung bei 25°: G., H.

N.S-Diäthyl-isothioharnstoff $C_5H_{12}N_2S = C_2H_5 \cdot NH \cdot C(S \cdot C_2H_5):NH$. *B.* Das Hydrojodid entsteht bei der Einw. von Äthyljodid auf N-Äthyl-thioharnstoff (GOLDSCHMIDT, HOUGEN, *Z. El. Ch.* **22**, 339). — $C_5H_{12}N_2S + HI$. Elektrische Leitfähigkeit wäßr. Lösungen bei 25°: G., H.

Thiokohlensäure-äthylamid-hydrazid, 4-Äthyl-thiosemicarbazid $C_3H_9N_3S$ = $C_2H_5 \cdot NH \cdot CS \cdot NH \cdot NH_2$ *(S. 119).* Bei der Einw. von salpetriger Säure entsteht nicht Äthylaminotriazsulfol (FREUND, SCHWARZ, *B.* **29**, 2499), sondern N-Äthyl-thiocarbamidsäureazid $C_2H_5 \cdot NH \cdot CS \cdot N_3$ (OLIVERI-MANDALÀ, *G.* **44** I, 671).

N-Äthyl-thiocarbamidsäureazid $C_3H_6N_4S = C_2H_5 \cdot NH \cdot CS \cdot N_3$. *B.* Aus 4-Äthyl-thiosemicarbazid und salpetriger Säure (FREUND, SCHWARZ, *B.* **29**, 2499; vgl. OLIVERI-MANDALÀ, *G.* **44** I, 671). Aus Äthylsenföl und Stickstoffwasserstoffsäure (O.-M.). — Krystalle (aus Äther). F: 66—67° (F., SCH.). Zersetzung beim Kochen mit Wasser: F., SCH.

Dithiokohlensäure-äthylamid, N-Äthyl-dithiocarbamidsäure $C_3H_7NS_2 = C_2H_5 \cdot NH \cdot CS_2H$ *(S. 119).* Das Kaliumsalz liefert mit Chlorameisensäureäthylester in wäßriger oder alkoholischer Lösung Äthylsenföl (KALUZA, *M.* **33**, 366). — $Hg(C_3H_6NS_2)_2 + HgCl_2$ oder $ClHg \cdot C_3H_6NS_2$. *B.* Aus dem Äthylaminsalz des Dithiokohlensäure-äthylamids in Wasser und $HgCl_2$ in Aceton unter Kühlung (ANSCHÜTZ, *A.* **371**, 203, 219; *Ch. Z.* **34**, 89). Blättchen. Gibt beim Erhitzen auf 160—165° Äthylammoniumchlorid, Äthylsenföl, CS_2 und $Hg_3S_2Cl_2$. Zerfällt beim Kochen mit Wasser in Äthylsenföl, HgS und HCl.

[N-Äthyl-thiocarbaminyl]-thiomalamidsäure $C_7H_{12}O_3N_2S_2 = C_2H_5 \cdot NH \cdot CS \cdot S \cdot CH(CO_2H) \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH_2$.

Rechtsdrehende Form. *B.* Aus äthyldithiocarbamidsaurem Kalium und dem Natriumsalz der linksdrehenden Bromsuccinamidsäure in wäßr. Lösung (KALLENBERG, *B.* **50**, 95). — Blätter (aus Aceton + Chloroform). F: 112—113°. $[\alpha]_D$: +54,6° (in Aceton; c = 1,8) (K., *B.* **50**, 95; **52**, 2057 Anm. 1). — Geht in Lösung leicht in das inaktive Anhydrid $CO—CH \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH_2$ / $C_2H_5 \cdot N \cdot CS \cdot S$ (Syst. No. 4330) über. Wird durch $KMnO_4$ zersetzt.

Inaktive Form. *B.* Entsprechend der aktiven Säure aus inaktiver Jodsuccinamidsäure und äthyldithiocarbamidsaurem Kalium (KALLENBERG, *B.* **50**, 96). Aus dem Anhydrid und verdünnter wäßriger Natronlauge (K.). — Blätter (aus Aceton + Chloroform). F: 108° bis 109°. — Bildet dasselbe Anhydrid wie die aktive Säure.

N-Äthyl-selenharnstoff $C_3H_8N_2Se = C_2H_5 \cdot NH \cdot CSe \cdot NH_2$. *B.* Durch Einleiten von Selenwasserstoff in eine äther. Lösung von Äthylcyanamid (Chem. Fabr. v. HEYDEN,

D. R. P. 305262; *C.* **1918** I, 976; *Frdl.* **13**, 941). — Nadeln (aus Alkohol-Petroläther). F: ca. 125°. — Empfindlich gegen Licht und Luft.

N-Äthyl-Se-allyl-isoselenharnstoff $C_6H_{12}N_2Se = C_2H_5 \cdot NH \cdot C(:NH) \cdot Se \cdot CH_2 \cdot CH:CH_2$. *B.* Das Hydrobromid entsteht aus Äthylselenharnstoff und Allylbromid in Alkohol bei 60—70° (Chem. Fabr. v. HEYDEN, D. R. P. 305263; *C.* **1918** I, 976; *Frdl.* **13**, 942). — $C_6H_{12}N_2Se + HBr$. Krystalle (aus Alkohol + Äther). F: 115°. Leicht löslich in Wasser.

N.N-Diäthyl-carbaminylglykolsäure $C_7H_{13}O_4N = (C_2H_5)_2N \cdot CO \cdot O \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. *B.* Aus N.N-Diäthyl-thiocarbaminylglykolsäure durch Oxydation mit Brom oder $KMnO_4$ in neutraler Lösung (AHLQVIST, *J. pr.* [2] **99**, 80). — Nadeln (aus Wasser). F: 77,5—79°. Leicht löslich in Chloroform, ziemlich leicht in Alkohol, Äther und Benzol, schwer in Ligroin. — Die Säure zerfällt beim Erhitzen in wäßriger Lösung unter Bildung von Glykolsäure, CO_2 und Amin. — $KC_7H_{12}O_4N$. Hygroskopisches, grobkrystallinisches Pulver (aus Wasser). Leicht löslich in Wasser. — $AgC_7H_{12}O_4N$. Hornartige Masse. — $Ba(C_7H_{12}O_4N)_2$. Nadeln. Leicht löslich in Wasser.

N.N-Diäthyl-carbaminylglykolsäureäthylester $C_9H_{17}O_4N = (C_2H_5)_2N \cdot CO \cdot O \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Beim Sättigen einer absolut-alkoholischen Lösung der Säure mit HCl (AHLQVIST, *J. pr.* [2] **99**, 83). — Obstähnlich riechende Flüssigkeit. Kp_{10}: 122—123°. D_4^{20}: 1,059. n_D^{17}: 1,433. Löslich in organischen Lösungsmitteln, schwer löslich in Wasser.

Kohlensäure-diäthylamid-nitril, Diäthylcyanamid $C_5H_{10}N_2 = (C_2H_5)_2N \cdot CN$ (*S. 121*). *B.* Aus technischem 95%igem Dinatriumcyanamid und C_2H_5I in absol. Alkohol bei Siedetemperatur (TRAUBE, ENGELHARDT, *B.* **44**, 3151). — Kp_{16}: 78° (T., E.); Kp: 186° bis 187° (COLSON, *Soc.* **111**, 555). D_4^{20}: 0,8540; D_4^{46}: 0,8459; n_α^{46}: 1,41044; n_D^{46}: 1,41261; n_γ^{46}: 1,41836 (C.).

N.N-Diäthyl-thiocarbamidsäure-O-methylester $C_6H_{13}ONS = (C_2H_5)_2N \cdot CS \cdot O \cdot CH_3$. *B.* Aus N.N-Diäthyl-thiocarbamidsäurechlorid und Natriummethylat (BILLETER, *B.* **43**, 1856; DELÉPINE, *C. r.* **150**, 878; *Bl.* [4] **7**, 409). Aus Methylxanthogensäureäthylester und Diäthylamin (B.; D.). — Flüssigkeit. Kp: 210° (D.); Kp_{10}: 105,2—105,6°; D_4^{15}: 1,0078 (B.); D_4^0: 1,0317; D_4^{15}: 1,0183 (D., SCHVING, *Bl.* [4] **7**, 902); D_4^{14}: 1,0192; n_D^{14}: 1,5067 (D., *A. ch.* [8] **25**, 560). — Oxydiert sich an der Luft unter Ausstoßung weißer Dämpfe, die im Dunkeln leuchten (B.; D.).

N.N-Diäthyl-thiocarbamidsäure-O-äthylester $C_7H_{15}ONS = (C_2H_5)_2N \cdot CS \cdot O \cdot C_2H_5$. *B.* Aus Äthylxanthogensäureäthylester und Diäthylamin (DELÉPINE, *C. r.* **150**, 878; *Bl.* [4] **7**, 409). Aus N.N-Diäthyl-thiocarbamidsäurechlorid oder Tetraäthylthiuramdisulfid und Natriumäthylat (D.). — Flüssigkeit. Kp: 224° (D.; D., SCHVING, *Bl.* [4] **7**, 902). D_4^{15}: 0,9882; n_D^{15}: 1,5021 (D., *A. ch.* [8] **25**, 560). — Stößt an der Luft weiße Dämpfe aus, die im Dunkeln leuchten (D.).

N.N-Diäthyl-thiocarbaminylglykolsäure $C_7H_{13}O_3NS = (C_2H_5)_2N \cdot CS \cdot O \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. *B.* Bei der Einw. von Diäthylamin auf Dithiocarbäthoxyglykolsäure oder Thiocarbonyl-glykolsäure-thioglykolsäure (S. 97) oder Thiocarbonyl-glykolsäure-thioglykolsäureamid (S. 99) (HOLMBERG, *J. pr.* [2] **84**, 658; AHLQVIST, *J. pr.* [2] **99**, 62). — Prismen (aus Alkohol). F: 90,5—91°; schwer löslich in kaltem, ziemlich in heißem Wasser, leicht in Alkohol (H.; A.). — Liefert mit Brom oder $KMnO_4$ in neutraler wäßriger Lösung N.N-Diäthyl-carbaminylglykolsäure (A., *J. pr.* [2] **99**, 80). — $Pb(C_7H_{12}O_3NS)_2$. Mikroskopische Nadeln (H.).

[N.N-Diäthyl-carbaminyl]-thiomalamidsäure $C_9H_{16}O_4N_2S = (C_2H_5)_2N \cdot CO \cdot S \cdot CH(CO_2H) \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH_2$.

Rechtsdrehende Form. *B.* Bei der Oxydation von linksdrehender [N.N-Diäthyl-thiocarbaminyl]-thiomalamidsäure mit wäßr. $KMnO_4$-Lösung (KALLENBERG, *B.* **50**, 99). — Nadeln (aus Alkohol). F: 144—145° (Zers.). $[\alpha]_D$: +73,8° (in absol. Alkohol; c = 0,9) (K., *B.* **50**, 100; **52**, 2057 Anm. 1).

Inaktive Form. *B.* Aus inaktiver [N.N-Diäthyl-thiocarbaminyl]-thiomalamidsäure durch wäßr. $KMnO_4$-Lösung (KALLENBERG, *B.* **50**, 100). — Prismen (aus Alkohol). F: 139° bis 140°.

N.N.N'.N'-Tetraäthyl-thioharnstoff $C_9H_{20}N_2S = (C_2H_5)_2N \cdot CS \cdot N(C_2H_5)_2$. *B.* Aus Thiophosgen und Diäthylamin im Rohr bei 100° (DELÉPINE, *Bl.* [4] **7**, 989, 992; *A. ch.* [8] **25**, 560). — Ölige, angenehm riechende Flüssigkeit. Kp: 264—266°; Kp_{12}: 130°. D_4^0: 0,9804; D_4^{18}: 0,9662; D_4^{26}: 0,9596. n_D^{26}: 1,5225.

S-Methyl-N.N-diäthyl-isothioharnstoff $C_6H_{14}N_2S = (C_2H_5)_2N \cdot C(S \cdot CH_3):NH$. *B.* Das Hydrojodid entsteht bei der Einw. von Methyljodid auf N.N-Diäthyl-thioharnstoff in Alkohol (GOLDSCHMIDT, HOUGEN, *Z. El. Ch.* **22**, 342). Geschwindigkeit dieser Reaktion bei 25°: G., H.

N.N-Diäthyl-dithiocarbamidsäuremethylester $C_6H_{13}NS_2 = (C_2H_5)_2N \cdot CS_2 \cdot CH_3$ (*S. 121*). $D_4^{18,5}$: 1,0861; $n_D^{18,5}$: 1,5812 (DELÉPINE, *A. ch.* [8] **25**, 561).

[N.N - Diäthyl - thiocarbaminyl] - thioäpfelsäure $C_9H_{15}O_4NS_2$ = $(C_2H_5)_2N\cdot CS\cdot S\cdot CH(CO_2H)\cdot CH_2\cdot CO_2H$.

a) ***Linksdrehende Form*** $C_9H_{15}O_4NS_2 = (C_2H_5)_2N\cdot CS\cdot S\cdot CH(CO_2H)\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Entsteht, wohl im Gemisch mit der inaktiven Form, aus l-Brombernsteinsäure in mit Soda neutralisierter Lösung und dem Kaliumsalz der N.N-Diäthyl-dithiocarbamidsäure (KALLENBERG, *B.* **52**, 2066). — Flocken. F: 106—107°. $[\alpha]_D$: —6,67° (in Alkohol; c = 1), —40,9° (in Essigester; c = 1). — Racemisiert sich beim Erhitzen in wäßr. Lösung.

Monoamid, linksdrehende [N.N - Diäthyl - thiocarbaminyl] - thiomalamidsäure $C_9H_{16}O_3N_2S_2 = (C_2H_5)_2N\cdot CS\cdot S\cdot CH(CO_2H)\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Aus dem Kaliumsalz der N.N-Diäthyl-dithiocarbamidsäure und linksdrehender Bromsuccinamidsäure in wäßriger, mit Soda neutralisierter Lösung (KALLENBERG, *B.* **50**, 97). — Prismen (aus Alkohol). F: 126° bis 128° (Zers.). Schwer löslich in kaltem, leichter in warmem Wasser, ziemlich in Alkohol, Aceton, Eisessig, sehr wenig in Äther und CCl_4. $[\alpha]_D$: —17,3° (in absol. Alkohol; c = 1) (K., *B.* **50**, 98; **52**, 2057 Anm. 1). — Beim Erhitzen der neutralen oder sauren Lösung auf dem Wasserbade bildet sich das saure Ammoniumsalz der inaktiven N.N-Diäthyl-thiocarbaminyl-thioäpfelsäure, beim Erhitzen in alkal. Lösung entsteht Fumarsäuremonoamid. Mit $KMnO_4$-Lösung entsteht rechtsdrehende [N.N-Diäthyl-carbaminyl]-thiomalamidsäure.

b) ***Inaktive Form*** $C_9H_{15}O_4NS_2 = (C_2H_5)_2N\cdot CS\cdot S\cdot CH(CO_2H)\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Aus l-Brombernsteinsäure in mit Soda neutralisierter Lösung oder dl-Brombernsteinsäure und dem Kaliumsalz der N.N-Diäthyl-dithiocarbamidsäure (KALLENBERG, *B.* **52**, 2067). Beim Erwärmen einer wäßr. Lösung der linksdrehenden Form (K.). Aus linksdrehender [N.N-Diäthyl-thiocarbaminyl]-thiomalamidsäure beim Erwärmen der neutralen oder sauren Lösung (K., *B.* **50**, 99). — Prismen (aus Benzol). F: 114—116°. Leicht löslich in Alkohol, Aceton und Essigester, schwer in Benzol und Äther.

Monoamid, inaktive [N.N - Diäthyl - thiocarbaminyl] - thiomalamidsäure $C_9H_{16}O_3N_2S_2 = (C_2H_5)_2N\cdot CS\cdot S\cdot CH(CO_2H)\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Aus dl-Jodsuccinamidsäure in mit Soda neutralisierter wäßriger Lösung und dem Kaliumsalz der N.N-Diäthyl-dithiocarbamidsäure (KALLENBERG, *B.* **50**, 100). — Prismen (aus Alkohol). F: 131—132° (Zers.). — Mit $KMnO_4$-Lösung entsteht inaktive [N.N-Diäthyl-carbaminyl]-thiomalamidsäure.

Inaktiver [N.N - Diäthyl - thiocarbaminyl] - thiomalamidsäureäthylester $C_{11}H_{20}O_3N_2S_2 = (C_2H_5)_2N\cdot CS\cdot S\cdot CH(CO_2\cdot C_2H_5)\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Aus linksdrehender oder inaktiver [N.N - Diäthyl - thiocarbaminyl] - thiomalamidsäure in Alkohol beim Sättigen mit HCl (KALLENBERG, *B.* **50**, 98, 100). — Prismen (aus Alkohol). F: 85—86°. Leicht löslich in Alkohol, Aceton, Essigester, schwerer in Äther.

Kohlensäure-äthylimid, Äthylisocyanat $C_3H_5ON = C_2H_5\cdot N:CO$ *(S. 122)*. *B.* Aus Azodicarbonsäure-bis-äthylamid durch Erhitzen mit P_2O_5 oder aus dessen Silbersalz und äther. Jodlösung (DIELS, PAQUIN, *B.* **46**, 2006, 2007). — Liefert beim Einleiten von H_2S quantitativ N.N'-Diäthyl-harnstoff und COS (LADENBURG, *B.* **2**, 30; ANSCHÜTZ, *A.* **371**, 215). Liefert in äther. Lösung mit Hydrazin Hydrazindicarbonsäure-bis-äthylamid, mit Anilin N-Äthyl-N'-phenyl-harnstoff (MAUGUIN, *A. ch.* [8] **22**, 318). Gibt bei der Einw. von Stickstoffwasserstoffsäure in Äther unter Kühlung N-Äthyl-carbamidsäureazid (OLIVERI-MANDALÀ, NOTO, *G.* **43** I, 309).

Thiokohlensäure-äthylimid, Äthylisothiocyanat, Äthylsenföl $C_3H_5NS = C_2H_5\cdot N:CS$ *(S. 123)*. *B.* Aus N-äthyl-dithiocarbamidsaurem Kalium und Chlorameisensäureäthylester in wäßriger oder alkoholischer Lösung (KALUZA, *M.* **33**, 366). — D_4^{20}: 0,9672; Viscosität bei 50°: 0,00480 (g/cm sec) (KURNAKOW, SHEMTSCHUSHNY, *Ph. Ch.* **83**, 498; Ж. **44**, 1983). Oberflächenspannung zwischen 18,4° (35,02 dyn/cm) und 46° (31,49 dyn/cm): RAMSAY, SHIELDS, *Ph. Ch.* **12**, 465; vgl. auch MORGAN, CHAZAL, *Am. Soc.* **35**, 1823. Dielektr.-Konst. bei 2°: 23,4, bei 21°: 19,5 (WALDEN, *Ph. Ch.* **70**, 580). Magnetische Doppelbrechung: COTTON, MOUTON, *A. ch.* [8] **28**, 237. Dichte und Viscosität der Gemische mit Piperidin: K., SH. — Reagiert mit Stickstoffwasserstoffsäure unter Bildung von N-Äthyl-thiocarbamidsäureazid (OLIVERI-MANDALÀ, *G.* **44** I, 672).

Thiokohlensäure - O.S - dimethylester - äthylimid $C_5H_{11}ONS = C_2H_5\cdot N:C(O\cdot CH_3)(S\cdot CH_3)$. *B.* Bei der Einw. von Methyljodid auf das aus Äthylsenföl und Natriummethylat erhaltene Natriumsalz des Thiokohlensäure-O-methylester-äthylimids (DELÉPINE, *Bl.* [4] **7**, 725, 722; *A. ch.* [8] **25**, 558). — Stark riechendes Öl. Kp: 154—155°. D_4^0: 1,0255; $D_4^{20,5}$: 1,0040. $n_D^{20,5}$: 1,47838. Schwer löslich in Wasser, mischbar mit den üblichen organischen Lösungsmitteln. — Wird durch heiße Säuren in Äthylamin und Thiokohlensäure-O.S-dimethylester gespalten. Das Pikrat schmilzt bei 94°.

N.N.N'.S - Tetraäthyl - isothioharnstoff $C_9H_{20}N_2S = C_2H_5\cdot N:C(S\cdot C_2H_5)\cdot N(C_2H_5)_2$ *(S. 124)*. Kp_{18}: 110°; D_4^0: 0,9426; D_4^{16}: 0,9294; D_4^{21}: 0,9252; n_D^{16}: 1,49135 (DELÉPINE, *Bl.* [4] **7**, 993; *A. ch.* [8] **25**, 559).

Tetraäthyl-formamidindisulfid $C_{10}H_{22}N_4S_2 = C_2H_5\cdot NH\cdot C(:N\cdot C_2H_5)\cdot S\cdot S\cdot C(:N\cdot C_2H_5)\cdot NH\cdot C_2H_5$. *B.* Das Perchlorat entsteht durch elektrolytische Oxydation von N.N'-Diäthylthioharnstoff in verd. Überchlorsäure (FICHTER, BRAUN, *B.* 47, 1528). — $C_{10}H_{22}N_4S_2 + 2HClO_4$. Krystalle. Leicht löslich in Wasser und Alkohol.

Dithiokohlensäure - dimethylester - äthylimid $C_5H_{11}NS_2 = C_2H_5\cdot N:C(S\cdot CH_3)_2$ *(S. 125).* $D_4^{13,5}$: 1,0720; $n_D^{13,5}$: 1,5484 (DELÉPINE, *A. ch.* [8] **25**, 558).

Dithiokohlensäure-diäthylester-äthylimid $C_7H_{15}NS_2 = C_2H_5\cdot N:C(S\cdot C_2H_5)_2$ *(S. 125).* D_4^{13}: 1,0179; n_D^{13}: 1,5301 (DELÉPINE, *A. ch.* [8] **25**, 558).

e) Äthylaminderivate weiterer Oxy- und Oxocarbonsäuren.

1-Oxy-dokosan-carbonsäure-(1)-äthylamid $C_{25}H_{51}O_2N = CH_3\cdot[CH_2]_{20}\cdot CH(OH)\cdot CO\cdot NH\cdot C_2H_5$. *B.* Durch Reduktion des Äthylamids der 1-Oxo-dokosan-carbonsäure-(1) in siedender ätherischer Lösung mit Aluminiumamalgam unter Wasserzusatz (BRIGL, *H.* **95**, 188). — Weiße Masse (aus Chloroform). F: 113—115°. — Wird von wäßr. Säuren kaum verändert. Wird von Eisessig-Salzsäure verseift.

1-Oxy-tetrakosan-carbonsäure-(1)-äthylamid $C_{27}H_{55}O_2N = CH_3\cdot[CH_2]_{22}\cdot CH(OH)\cdot CO\cdot NH\cdot C_2H_5$. *B.* Analog der Bildung des 1-Oxy-dokosan-carbonsäure-(1)-äthylamids (BRIGL, *H.* **95**, 189). — F: 115—117°. — Verseifung mit Eisessig-Salzsäure: B.

Oxymethantricarbonsäure - diäthylester - N.N - diäthyl - amidin $C_{12}H_{22}O_5N_2 = (C_2H_5)_2N\cdot C(:NH)\cdot C(OH)(CO_2\cdot C_2H_5)_2$. *B.* Aus Cyantartronsäurediäthylester und Diäthylamin in absol. Äther bei —17° (CURTISS, NICKELL, *Am. Soc.* **35**, 888). — F: 56°. Sehr leicht löslich in Benzol, Wasser, Methanol, Aceton und Essigsäure, leicht in Essigester, löslich in CCl_4, schwer löslich in Ligroin und Äther. — Sehr zersetzlich.

1 - Oxo - dokosan - carbonsäure - (1) - äthylamid $C_{25}H_{49}O_2N = CH_3\cdot[CH_2]_{20}\cdot CO\cdot CO\cdot NH\cdot C_2H_5$. *B.* Man erhitzt Behensäurechlorid mit Äthylcarbylamin unter Druck auf 100° und kocht das Reaktionsprodukt mit wasserhaltigem Aceton (BRIGL, *H.* **95**, 185). — Nadeln (aus Alkohol). F: 91—92°. In fast allen organischen Lösungsmitteln außer in Chloroform in der Kälte schwer löslich, in der Wärme leichter löslich. — Schwer verseifbar. Wird in äther. Lösung durch Aluminiumamalgam zu 1-Oxy-dokosan-carbonsäure-(1)-äthylamid reduziert.

Phenylhydrazon $C_{31}H_{55}ON_3$. F: 96—98° (BRIGL, *H.* **95**, 187).

1 - Oxo - tetrakosan - carbonsäure-(1)-äthylamid $C_{27}H_{53}O_2N = CH_3\cdot[CH_2]_{22}\cdot CO\cdot CO\cdot NH\cdot C_2H_5$. *B.* Analog der Bildung des 1-Oxo-dokosan-carbonsäure-(1)-äthylamids (BRIGL, *H.* **95**, 189). — F: 94—95,5°.

Verbindung $C_{10}H_{18}O_2N_4 = (C_2H_5\cdot NH)_2C:C(CN)\cdot NH\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ bezw. $(C_2H_5\cdot NH)_2CH\cdot C(CN):N\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ s. Syst. No. 377.

f) Äthylaminderivate von anorganischen Säuren.

N-Chlor-diäthylamin, Diäthylchloramin $C_4H_{10}NCl = (C_2H_5)_2NCl$ *(S. 127).* *B.* Entsteht im Gemisch mit Äthyldichloramin aus Triäthylammoniumchlorid und Chlorkalk in Wasser (MEISENHEIMER, *B.* **46**, 1157). — Liefert bei der Einw. von Kupfer in benzolischer oder ätherischer Lösung bei 50—60° die Verbindung $2(C_2H_5)_2NH + CuCl_2$, Diäthylamin, Äthylidenäthylamin und ein hochsiedendes Öl (WIELAND, FRESSEL, *A.* **392**, 152). Einw. von Silberpulver: W., F.

N.N-Dichlor-äthylamin, Äthyldichloramin $C_2H_5NCl_2 = C_2H_5\cdot NCl_2$ *(S. 127).* *B.* Entsteht im Gemisch mit Diäthylchloramin bei Einw. von Chlorkalk auf Triäthylammoniumchlorid in Wasser (MEISENHEIMER, *B.* **46**, 1158). — Liefert mit fein verteiltem Natrium in Xylol bei 80—100° Stickstoff, einen gesättigten Kohlenwasserstoff und Acetylen (OTT, *B.* **45**, 2923).

Methionsäure-bis-äthylamid $C_5H_{14}O_4N_2S_2 = CH_2(SO_2\cdot NH\cdot C_2H_5)_2$. *B.* Aus Methionsäurediphenylester und Äthylamin in Benzol bei 120—130° (SCHROETER, *A.* **418**, 214). — Blätter (aus Wasser). F: 143—145°.

Schwefelsäure-monoäthylamid, Äthylamin-N-sulfonsäure, N-Äthyl-sulfamidsäure $C_2H_7O_3NS = C_2H_5\cdot NH\cdot SO_2\cdot OH$ *(S. 128).* *B.* Aus Kaliumfluorsulfonat und 33%iger wäßr. Äthylaminlösung (TRAUBE, BREHMER, *B.* **52**, 1291). — Nadeln (aus Alkohol + Äther). F: 167—168°. — $KC_2H_6O_3NS$.

Salpetrigsäure-diäthylamid, N - Nitroso - diäthylamin, Diäthylnitrosamin $C_4H_{10}ON_2 = (C_2H_5)_2N\cdot NO$ *(S. 129).* D_4^{0}: 0,9422; D_4^{20}: 0,9331; D_4^{40}: 0,9197; D_4^{60}: 0,9061; D_4^{75}: 0,8919; Oberflächenspannung zwischen 20° (32,81 dyn/cm) und 75° (27,13 dyn/cm): TURNER, MERRY, *Soc.* **97**, 2074. Magnetische Susceptibilität: PASCAL, *Bl.* [4] **9**, 339; *A. ch.* [8] **25**, 352. — Bei der Reduktion mit Zinkstaub und Essigsäure entstehen neben NH_3, Diäthylamin und asymm. Diäthylhydrazin (vgl. E. FISCHER, *A.* **199**, 309) noch Tetra-

äthyltetrazen und Acetaldehyd-diäthylhydrazon (WIELAND, FRESSEL, *A.* **392**, 139). Diäthylnitrosamin liefert mit Äthylmagnesiumjodid in Äther Äthan und Acetaldehyd-diäthylhydrazon (W., F., *B.* **44**, 899); mit Phenylmagnesiumbromid N.N-Diäthyl-N'-phenyl-hydrazin und N-Äthyl-N'-phenyl-N-[α-phenäthyl]-hydrazin. — $2C_4H_{10}ON_2 + 2HBr + OsBr_4$. Tiefschwarze trikline Krystalle (GUTBIER, MEHLER, *Z. anorg. Ch.* **89**, 317). — $2C_4H_{10}ON_2 + 2HBr + PtBr_4$. Dunkelrote faserige Krystalle (G., RAUSCH, *J. pr.* [2] **88**, 417).

N-Nitroso-N-äthyl-harnstoff $C_3H_7O_2N_3 = C_2H_5\cdot N(NO)\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Aus N-Äthylharnstoff und salpetriger Säure (WERNER, *Soc.* **115**, 1100). — Ledergelbe Platten. F: 103° bis 104°. — Bei der Einw. von Kalilauge entstehen Äthylen, Diazoäthan und andere Produkte.

Phosphorsäure-diäthylester-äthylamid $C_6H_{16}O_3NP = C_2H_5\cdot NH\cdot PO(O\cdot C_2H_5)_2$. *B.* Aus Phosphorsäure-dichlorid-äthylamid in Äther mit alkoh. Natriumäthylat (MICHAELIS, *A.* **407**, 294). — Gelbliche Flüssigkeit. Kp_{25}: 135°. Ziemlich leicht löslich in Wasser, leicht in Alkohol, Äther, Benzol.

Phosphorsäure-chlorid-bis-äthylamid $C_4H_{12}ON_2ClP = (C_2H_5\cdot NH)_2POCl$. *B.* Aus Phosphorsäure-dichlorid-äthylamid und Äthylamin in absol. Äther (MICHAELIS, *A.* **407**, 297). — Nadeln. F: 74°. Leicht löslich in Äther, Benzol und Petroläther. — Sehr zersetzlich.

Phosphorsäure-äthylester-diäthylamid $C_6H_{16}O_3NP = (C_2H_5)_2N\cdot PO(OH)\cdot O\cdot C_2H_5$[1]. *B.* Das Diäthylaminsalz entsteht aus Metaphosphorsäureäthylester in Chloroform und Diäthylamin (LANGHELD, *B.* **44**, 2085). — Diäthylaminsalz $C_6H_{16}O_3NP + C_4H_{11}N$. Glasige Masse (aus Chloroform + Äther). Löslich in Wasser, Alkohol und Chloroform.

Verbindung $C_6H_{17}O_6NP_2 = C_2H_5\cdot N[PO(OH)\cdot O\cdot C_2H_5]_2$[1]. *B.* Das Äthylaminsalz entsteht aus Metaphosphorsäureäthylester in Chloroform und Äthylamin (LANGHELD, *B.* **44**, 2085). — Äthylaminsalz $C_6H_{17}O_6NP_2 + 2C_2H_7N$. Glasige Masse (aus Chloroform + Äther). Löslich in Wasser, Alkohol und Chloroform.

Dimeres Thiometaphosphorsäure-äthylamid-äthylimid $C_8H_{22}N_4S_2P_2 = [C_2H_5\cdot N:PS\cdot NH\cdot C_2H_5]_2$. Das Mol.-Gew. ist kryoskopisch in Benzol bestimmt (MICHAELIS, *A.* **407**, 302). — *B.* Aus Thiophosphorsäure-tris-äthylamid beim Erhitzen (M.). — Prismen (aus Äther). F: 169°. Sehr wenig löslich in kaltem, leicht in heißem Äther, Alkohol, Chloroform, Benzol.

C-Substitutionsprodukte des Äthylamins.

Trimethyl-[β-chlor-äthyl]-ammoniumchlorid $C_5H_{13}NCl_2 = CH_2Cl\cdot CH_2\cdot N(CH_3)_3Cl$ (*S. 134*). *B.* Aus Cholinchlorid und Benzolsulfonsäurechlorid im Kochsalzbade (KAUFFMANN, VORLÄNDER, *B.* **43**, 2740). — Physiologische Wirkung: K., V. — $C_5H_{13}NCl_2 + AuCl_3$. Gelbe Nadeln. — $2C_5H_{13}NCl_2 + PtCl_4$. Oktaeder (aus Wasser). F: 251°. Schwer löslich in Wasser.

2-Brom-1-amino-äthan, β-Brom-äthylamin $C_2H_6NBr = CH_2Br\cdot CH_2\cdot NH_2$ (*S. 134*). *B.* Das Hydrobromid entsteht, wenn man β-Amino-äthylalkohol unter Eiskühlung in rauchende Bromwasserstoffsäure tröpfelt, die Lösung bei 0° mit Bromwasserstoff sättigt und dann im Rohr auf 170° erhitzt (GABRIEL, *B.* **50**, 826). — Kinetik der Umwandlung von bromwasserstoffsaurem β-Brom-äthylamin bei der Einw. von wäßr. Natronlauge in Äthyleniminhydrobromid: FREUNDLICH, NEUMANN, *Ph. Ch.* **87**, 71; Gleichgewicht mit Äthyleniminhydrobromid in neutraler Lösung: F., N., *Ph. Ch.* **87**, 81. — $C_2H_6NBr + HBr$. Blätter (aus Alkohol + Essigester). F: 172,5—173,5° (G.).

Trimethyl-[β-brom-äthyl]-ammoniumhydroxyd $C_5H_{14}ONBr = CH_2Br\cdot CH_2\cdot N(CH_3)_3\cdot OH$ (*S. 134*). $C_5H_{13}BrN\cdot Br$. F: 235,5° (korr.); sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol, schwer in Aceton, unlöslich in Benzol, CCl_4 und Chloroform (RENSHAW, *Am. Soc.* **34**, 1618). — $C_5H_{13}BrN\cdot ClO_4$. Tafeln. F: ca. 200° (Zers.); 100 g Wasser lösen bei 19° 3,59 g (K. A. HOFMANN, ROTH, HÖBOLD, METZLER, *B.* **43**, 2626). 1 kg Wasser löst bei 15° 0,13 Mol (H., HÖBOLD, QUOOS, *A.* **386**, 309). — $C_5H_{13}BrN\cdot NO_3$. Etwas hygroskopische Tafeln (aus Alkohol). F: 194—200° (Zers.; korr.). Leicht löslich in Wasser und Alkohol, schwer in Aceton, unlöslich in Benzol, Äther, CCl_4 und Chloroform.

N-[β-Brom-äthyl]-harnstoff $C_3H_7ON_2Br = CH_2Br\cdot CH_2\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Man erhitzt N-[β-Oxy-äthyl]-harnstoff mit rauchender Bromwasserstoffsäure im Rohr auf 100° (GABRIEL, *B.* **50**, 826). — Nadeln (aus Methylformiat). F: 91°. — Geht beim Aufbewahren, beim Schmelzen und beim Erwärmen mit Wasser in das Hydrobromid des 2-Imino-oxazolidins (Syst. No. 4271) über.

Trimethyl-[β-jod-äthyl]-ammoniumhydroxyd $C_5H_{14}ONI = CH_2I\cdot CH_2\cdot N(CH_3)_3\cdot OH$ (*S. 135*). $C_5H_{13}IN\cdot I$. F: 237,5° (korr.) (RENSHAW, *Am. Soc.* **34**, 1616). — $C_5H_{13}IN\cdot I + I_2$. *B.* Aus Trimethylamin und Äthylenjodid bei 45—50° oder aus dem Jodid $C_5H_{13}IN\cdot I$ in Alkohol

---

[1]) Vgl. indessen nach dem Literatur-Schlußtermin des Ergänzungswerkes [1. I. 1920] PLIMMER, BURCH, *Soc.* **1929**, 292, 300.

mit Jod in Chloroform (R.). Dunkelrotbraune Nadeln (aus Alkohol und Aceton). F: 160—161° (korr.). Sehr leicht löslich in Aceton und heißem Essigester, ziemlich in heißem Alkohol, fast unlöslich in Äther, Chloroform, CCl_4 und Wasser. — $C_5H_{13}IN \cdot NO_3$. Dünne Tafeln (aus absol. Alkohol). Erweicht bei 177°, ist bei 183,5° (korr.) geschmolzen. Sehr leicht löslich in kaltem Wasser und Alkohol, etwas in Aceton, fast unlöslich in Äther, Benzol und CCl_4. Gibt beim Erhitzen mit Glycerinphosphorsäure Cholinphosphat und Glycerin.

β-Azido-äthylamin $C_2H_6N_4 = N_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot NH_2$. *B.* Aus N-[β-Azido-äthyl]-urethan beim Kochen mit Barytwasser (CURTIUS, *B.* **45**, 1086). Aus β-Brom-äthylammoniumbromid und Natriumazid in wäßr. Lösung bei 6-stdg. Erhitzen (FORSTER, NEWMAN, *Soc.* **99**, 1278). — Flüssigkeit. $Kp_{16,5}$: 47° (C.); Kp_{50}: 63,5°; D^{16}: 1,0488 (F., N.); D_4^{25}: 1,0429; n_D^{25}: 1,4635 (PHILIP, *Soc.* **101**, 1868). — Zieht an der Luft CO_2 an (C.). Wird von konz. Schwefelsäure zersetzt (F., N.). Liefert bei anhaltendem Kochen mit konz. Salzsäure Äthylendiamin (C.). Zinn und HCl reduzieren zu Äthylendiamin (F., N.). — $C_2H_6N_4 + HCl$. Sehr hygroskopische Nadeln. F: 72° (F., N.), 90—95° (C.). Leicht löslich in Wasser und Alkohol (F., N.; C.).

N-[β-Azido-äthyl]-urethan $C_5H_{10}O_2N_4 = N_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Aus β-Azido-propionsäureazid beim Kochen mit absol. Alkohol (CURTIUS, FRANZEN, *B.* **45**, 1044). — Angenehm riechendes, schwach gelbes Öl. Auch im Vakuum nicht unzersetzt destillierbar. Leicht löslich in warmem Wasser, Äther, schwerer in kaltem Wasser. — Die wäßr. Lösung zeigt ganz schwach saure Reaktion. Gibt beim Kochen mit Barytwasser β-Azido-äthylamin (C., *B.* **45**, 1085). Wird durch anhaltendes Kochen mit konz. Salzsäure zersetzt unter Bildung von Aminoacetaldehyd, Äthylendiamin, Glykokoll, CO_2, Stickstoff und NH_3.

N-[β-Azido-äthyl]-harnstoff $C_3H_7ON_5 = N_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2$. *B.* Aus β-Azido-äthylammoniumchlorid und Kaliumcyanat in Wasser (FORSTER, NEWMAN, *Soc.* **99**, 1281). — Schuppen (aus Benzol). F: 59°. Unlöslich in Petroläther, leicht löslich in Alkohol und Wasser.

3. Amine C_3H_9N

1. ***1-Amino-propan, Propylamin*** $C_3H_9N = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot NH_2$ *(S. 136)*. *B.* Entsteht neben anderen Verbindungen aus Propyljodid und Natrium in flüssigem Ammoniak (CHABLAY, *A. ch.* [9] **1**, 491). Aus Propylnitrit und Wasserstoff in Gegenwart von fein verteiltem Nickel bei 125—130° (NEOGI, CHOWDHURI, *Soc.* **111**, 902). — Zur Darstellung aus Äthylcyanid durch Reduktion mit Natrium und Alkohol (LADENBURG, OLDACH, *B.* **19**, 783) vgl. RAKSHIT, *Am. Soc.* **35**, 445. — Kp_{725}: 47,0—47,1°; Kp_{10970}: 150,7; kritische Temp.: 223,8°; kritischer Druck: 46,76 Atm. (BERTHOUD, *J. Chim. Phys.* **15**, 12). D_4^0: 0,741; D_4^{25}: 0,714; D_4^{40}: 0,698 (JAEGER, *Z. anorg. Ch.* **101**, 88). D_4^t zwischen 10° (0,7271) und 45° (0,6894): TURNER, MERRY, *Soc.* **97**, 2073. Viscosität bei 25°: 0,00353 g/cm sec (MUSSELL, THOLE, DUNSTAN, *Soc.* **101**, 1011). Oberflächenspannung zwischen —71° und +42°: J.; zwischen 10° und 45°: T., M. Ultraviolettes Absorptionsspektrum in Alkohol: BIELECKI, HENRI, *C. r.* **156**, 1861. Dielektr.-Konst. des Dampfes bei 99,8° und 1 Atm.: 1,00503 (POHRT, *Ann. Phys.* [4] **42**, 581). Verteilung zwischen Wasser und Toluol bei 18°, 25° und 32°: MOORE, WINMILL, *Soc.* **101**, 1662. Kryoskopisches Verhalten in Wasser: PEDDLE, TURNER, *Soc.* **99**, 691. Elektrolytische Dissoziationskonstante k bei 25°: $4,35 \times 10^{-4}$ (M., W., *Soc.* **101**, 1651). Einfluß auf das optische Drehungsvermögen von Cinchonidinnitrat in Alkohol: RIMBACH, VOLK, *Ph. Ch.* **77**, 401. Physiologische Wirkung: BARGER, DALE, *C.* **1911** I, 28.

S. 136, Z. 19 v. o. hinter „B. **14**, *422)" füge ein „Durch Einw. von Silbercyanat auf Propyljodid und Zersetzung des Reaktionsproduktes mit Kali (*SILVA, *Z.* **1869**, *638*; LINNEMANN, *A.* **161**, *45)".*

Z. 20—21 v. o. streiche „; LINNEMANN, *A.* **161**, *44".*

Additionelle Verbindungen und Salze des Propylamins.

$C_3H_9N + H_2O_2$. *B.* Aus Propylamin und H_2O_2 in äther. Lösung unter Kühlung (KUROWSKI, NISSENMANN, *Ж.* **43**, 654; *C.* **1911** II, 269). Krystallisiert im CO_2-Äther-Gemisch. Unlöslich in Äther. Wird durch CO_2 oder Wasser rasch zersetzt. — $C_3H_9N + HCl$. Geschwindigkeit der Absorption von Wasserdampf aus Luft bei 25°: PEDDLE, *Soc.* **105**, 1036. Bei 25° lösen 100 g Wasser 278,2 g, 100 g Chloroform 5,26 g (P., TURNER, *Soc.* **103**, 1205). Ebullioskopisches Verhalten in Chloroform: TURNER, *Soc.* **99**, 891. Elektrische Leitfähigkeit in wäßr. Lösung bei 18°, 25° und 32°: MOORE, WINMILL, *Soc.* **101**, 1645. — Perchlorat. Explodiert beim Eintragen in ein auf 290° erhitztes Reagensrohr (DATTA, CHATTERJEE, *Soc.* **115**, 1008). — $C_3H_9N + HNO_2$. Schwach grünlichgelbe Flüssigkeit. Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol (RÂY, RAKSHIT, *Soc.* **101**, 141; NEOGI, *Soc.* **105**, 1273). Zerfällt langsam schon bei 32°, schneller bei 70° im Vakuum in Isopropylalkohol, Wasser und Stickstoff; daneben entstehen geringe Mengen Nitrosodipropylamin, Propylamin und NO

(R., R.; vgl. a. LINNEMANN, SIERSCH, *A.* **144**, 140; LI., *A.* **161**, 46; *B.* **10**, 1111; V. MEYER, FORSTER, *B.* **9**, 535). Elektrische Leitfähigkeit wäßr. Lösungen bei 20°: RÂY, DHAR, *Soc.* **103**, 15. — $C_3H_9N + HBr + AuBr_3$. Fast schwarze Nadeln und Tafeln (GUTBIER, HUBER, *Z. anorg. Ch.* **85**, 366). — $2C_3H_9N + 2TiO_3 + 3H_2O_2 + 2H_2O$. Gelbgrünes Pulver (KUROWSKI, NISSENMANN, *B.* **44**, 227). — $2C_3H_9N + 2HCl + PbCl_4$. Hellgelbe, tetragonale oder rhombische Prismen (GU., WISSMÜLLER, *J. pr.* [2] **90**, 503). — $2C_3H_9N + 2HBr + SeBr_4$. Rubinrote Täfelchen von rhombischem Habitus (GU., GRÜNEWALD, *J. pr.* [2] **85**, 329). — $2C_3H_9N + 2HCl + TeCl_4$. Gelbe, tetragonale oder rhombische Tafeln (aus verd. Salzsäure) (GU., FLURY, *J. pr.* [2] **83**, 157). Schwer löslich in verd. Salzsäure. — $2C_3H_9N + 2HBr + TeBr_4$. Orangerote, tetragonale oder rhombische Krystalle (aus verd. Bromwasserstoffsäure) (GU., FL., *J. pr.* [2] **83**, 162).

Salze der Chloropentapropylaminochromibase. $[CrCl(C_3H_9N)_5]Cl_2$. Rote Tafeln. Löslich in 35 Tln. Wasser; löslich in Alkohol. Spaltet bei 60—70° Propylamin ab (MANDAL, *B.* **52**, 331). Elektrische Leitfähigkeit in Wasser bei 25°: M. — $[CrCl(C_3H_9N)_5]Br_2$. Rotviolette Krystalle. Löslich in ca. 60 Tln. Wasser (M.). — $[CrCl(C_3H_9N)_5]I_2$. Löslich in ca. 90 Tln. Wasser (M.). — $[CrCl(C_3H_9N)_5]S_5$. Gelbbraunes, mikrokrystallines Pulver (M.). — $[CrCl(C_3H_9N)_5](HSO_4)_2$. Violette Krystalle. Leicht löslich in Wasser (M.). — $[CrCl(C_3H_9N)_5]S_2O_6$. Violettes Krystallpulver. Schwer löslich in Wasser (M.). — $[CrCl(C_3H_9N)_5]CrO_4$. Gelbes mikrokrystallines Pulver. Sehr wenig löslich in Wasser (M.). — $[CrCl(C_3H_9N)_5](NO_3)_2 + 3H_2O$. Prismen (M.). — $5[CrCl(C_3H_9N)_5]Cl_2 + 4HgCl_2$. Blaßvioletter Niederschlag (M.). — $[CrCl(C_3H_9N)_5]Br_2 + HgBr_2$. Schwach rotviolettes, mikrokrystallines Pulver. Unlöslich in Wasser (M.). — $[CrCl(C_3H_9N)_5]I_2 + HgI_2$. Schwach violettes, mikrokrystallines Pulver. Unlöslich in Wasser (M.). — $[CrCl(C_3H_9N)_5]Cl_2 + SbCl_3$. Krystalle. Schwer löslich in verd. Salzsäure (M.). — $3[CrCl(C_3H_9N)_5]Cl_2 + 2BiCl_3$. Mikrokrystalliner, rotvioletter Niederschlag. Wird durch Wasser zersetzt (M.). — $[CrCl(C_3H_9N)_5]_3[Cr(CN)_6]_2$. Mikrokrystalliner, rotvioletter Niederschlag; sehr wenig löslich (M.). — $[CrCl(C_3H_9N)_5]_3[Cr(C_2O_4)_3]_2$. Braunviolettes Krystallpulver. Kaum löslich in Wasser (M.). — $[CrCl(C_3H_9N)_5]_2[Fe(CN)_6] + 2H_2O$. Roter, mikrokrystalliner Niederschlag; sehr wenig löslich; wird durch die Einw. des Lichtes gelb bis braun (M.). — $[CrCl(C_3H_9N)_5]_3[Fe(CN)_6]_2$. Rötlichgelbes Krystallpulver. Schwer löslich in Wasser; verglimmt beim Erhitzen (M.). — $[CrCl(C_3H_9N)_5]_3[Co(C_2O_4)_3]_2$. Blaugrüner, krystalliner Niederschlag (M.). — $[CrCl(C_3H_9N)_5]Cl_2 + PtCl_4 + H_2O$. Hellbraungelbes Krystallpulver. Sehr wenig löslich in Wasser (M.). — Salze der Dichlorotetrapropylaminochromibase. $[CrCl_2(C_3H_9N)_4]Cl$. Schwarzgrüne Krystalle (aus Wasser). Leicht löslich in Wasser (M., *B.* **52**, 1498). — $[CrCl_2(C_3H_9N)_4]NO_3$. Graugrünes krystallinisches Pulver (M.). — $2C_3H_9N + NiI_2$. Dissoziationsdruck zwischen 54,5° und 154,5°: EPHRAIM, LINN, *B.* **46**, 3753. — $2C_3H_9N + 2HCl + RuCl_3$. Schwarze Nädelchen (aus verd. Salzsäure) (GUTBIER, KRAUSS, *J. pr.* [2] **91**, 109). — $2C_3H_9N + 2HCl + OsCl_4$. Dunkelbraunrote, monokline Krystalle (GU., *B.* **43**, 3237). Leicht löslich in Wasser und verd. Salzsäure, löslich in Alkohol. — $2C_3H_9N + 2HBr + OsBr_4$. Rotviolette Schüppchen (GU., MEHLER, *Z. anorg. Ch.* **89**, 319).

Dibromsuccinat $2C_3H_9N + HO_2C\cdot CHBr\cdot CHBr\cdot CO_2H$. Tafeln (aus Alkohol). F: 139° (unkorr.); zersetzt sich bei 165° (FRANKLAND, SMITH, *Soc.* **101**, 57). Beim Erhitzen mit Alkohol und wenig Wasser entstehen Propylaminhydrobromid und saures brommaleinsaures Propylamin. — Saures Brommaleinat $C_3H_9N + HO_2C\cdot CBr{:}CH\cdot CO_2H$. *B.* Aus dibrombernsteinsaurem Propylamin beim Erhitzen mit Alkohol und wenig Wasser (FR., SM., *Soc.* **101**, 58). Nadeln (aus Alkohol). F: 93°. — Neutrales l-Malat. α_D^{15}: —2° 44′ (in Wasser; c = 20,2; l = 2) (MINGUIN, *A. ch.* [8] **25**, 152). — Saures l-Malat. α_D^{15}: —1° 54′ (in Wasser; c = 15,4; l = 2) (M.). — Neutrales d-Tartrat. α_D^{15}: +4° 20′ (in Wasser; c = 10,7; l = 2) (M., *A. ch.* [8] **25**, 147). — Saures d-Tartrat. α_D: +3° 2′ (in Wasser; c = 8,4; l = 2) (M.).

Trimethylpropylammoniumhydroxyd $C_6H_{17}ON = CH_3\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot N(CH_3)_3\cdot OH$ *(S. 138)*. — $C_6H_{16}N\cdot ClO_4$. Rhombische Krystalle. F: 118° (HOFMANN, HÖBOLD, QUOOS, *A.* **386**, 312). 100 g Wasser lösen bei 15° 15 g. — $2C_6H_{16}N\cdot Cl + SnCl_4$. 1. Modifikation: Pseudosymmetrisch, hexakisoktaedrisch. D^{17}: 1,545. Beständig bei Zimmertemperatur (RIES, *Z. Kr.* **49**, 525). 2. Modifikation: Regulär, hexakisoktaedrisch. Entsteht aus der 1. Modifikation bei 20—22° oder beim Umkrystallisieren aus heißem Wasser (R.). — $2C_6H_{16}N\cdot Cl + PtCl_4$. Zersetzungspunkt ca. 252° (R., *Z. Kr.* **49**, 524). Existiert in vier Modifikationen: 1. Pseudosymmetrisch, hexakistetraedrisch. Wird aus der 3. Modifikation bei ca. —180° erhalten. 2. Regulär, wahrscheinlich hexakistetraedrisch. Entsteht aus der 1. Modifikation bei etwas steigender Temperatur. 3. Pseudosymmetrisch, hexakisoktaedrisch. Entsteht beim Verdunsten wäßr. Lösungen des Salzes über H_2SO_4 bei 12°. 4. Regulär, hexakisoktaedrisch. Entsteht bei 17° aus der 3. Modifikation (R.).

Äthylpropylamin $C_5H_{13}N = CH_3\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot NH\cdot C_2H_5$ *(S. 138)*. Viscosität bei 25°: 0,00903 g/cm sec (THOLE, *Soc.* **105**, 2011).

Dimethyläthylpropylammoniumhydroxyd $C_7H_{19}ON = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot N(CH_3)_2(C_2H_5) \cdot OH$. — $2C_7H_{18}N \cdot Cl + SnCl_4$. Existiert in zwei Modifikationen: 1. Monoklin prismatisch (aus heißer Salzsäure). D^{18}: 1,543 (RIES, *Z. Kr.* **49**, 541). 2. Regulär, hexakisoktaedrisch. Entsteht durch Erhitzen der ersten Form auf 104°; die Rückumwandlung erfolgt infolge Unterkühlung erst bei 70° (R.). — $2C_7H_{18}N \cdot Cl + PtCl_4$. Zersetzungspunkt: 256° (R., *Z. Kr.* **49**, 540). Existiert in zwei Modifikationen: 1. Pseudosymmetrisch, hexakisoktaedrisch (aus Wasser). 2. Regulär, hexakisoktaedrisch. Entsteht durch Erhitzen der ersten Form auf 103° (R.).

Methyldiäthylpropylammoniumhydroxyd $C_8H_{21}ON = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot N(CH_3)(C_2H_5)_2 \cdot OH$. — $2C_8H_{20}N \cdot Cl + PtCl_4$. Zersetzungspunkt: 250° (RIES, *Z. Kr.* **49**, 546). Existiert in drei Modifikationen: 1. Monoklin-prismatisch, pseudodyakisdodekaedrisch (aus Wasser). D^{18}: 1,784. 2. Regulär, dyakisdodekaedrisch. Entsteht durch Erhitzen der ersten Form auf 78—79° oder durch Umkrystallisieren aus Wasser bei 88°. 3. Pseudoregulär, hexakistetraedrisch. Tetraeder (aus heißer wäßriger Lösung).

Triäthylpropylammoniumhydroxyd $C_9H_{23}ON = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot N(C_2H_5)_3 \cdot OH$ *(S. 138)*. — $C_9H_{22}N \cdot ClO_4$. Prismen. Schmilzt gegen 275° (HOFMANN, HÖBOLD, QUOOS, *A.* **386**, 313). 100 g Wasser lösen bei 15° 7,9 g. — $2C_9H_{22}N \cdot Cl + SnCl_4$. Existiert in zwei Modifikationen: 1. Pseudosymmetrisch, hexakistetraedrisch (aus verd. Salzsäure). D^{17}: 1,48. 2. Regulär, hexakistetraedrisch. Ist von 131—132° aufwärts stabil (RIES, *Z. Kr.* **49**, 550). — $2C_9H_{22}N \cdot Cl + PtCl_4$. Zersetzungspunkt: 235° (R., *Z. Kr.* **49**, 549). Existiert in zwei Modifikationen: 1. Monoklin prismatisch (aus Wasser). D: 1,71. 2. Regulär, hexakistetraedrisch. Entsteht aus der ersten Form bei 104° (R.). — $2C_9H_{22}N \cdot Br + PtBr_4$. Existiert in zwei Modifikationen: 1. Pseudosymmetrisch, hexakistetraedrisch (aus Wasser). 2. Regulär, hexakistetraedrisch. Entsteht durch Erhitzen der ersten Form auf 134° (R., *Z. Kr.* **49**, 551). — $C_9H_{22}N \cdot I + 2CS(NH_2)_2$. Krystalle. F: 165° (ATKINS, WERNER, *Soc.* **101**, 1990).

Dipropylamin $C_6H_{15}N = (CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2)_2NH$ *(S. 138)*. F: —63,0° (TIMMERMANS, MATTAAR, *Bl. Soc. chim. Belg.* **30**, 217; *C.* **1921** III, 1266). D_4^t zwischen 20° (0,7390) und 60° (0,7025): TURNER, MERRY, *Soc.* **97**, 2073. Die Dichte bei 0°, 25° und 50° und die Oberflächenspannung zwischen —19° und +104° wurden von JAEGER (*Z. anorg. Ch.* **101**, 89) an einem bei —45° schmelzenden Produkt gemessen. Oberflächenspannung zwischen 20° (22,32) und 60° (18,17 dyn/cm): T., M. Ultraviolettes Absorptionsspektrum in Alkohol: BIELECKI, HENRI, *C. r.* **156**, 1861. Verteilung zwischen Wasser und Toluol bei 18°, 25° und 32°: MOORE, WINMILL, *Soc.* **101**, 1662. Kryoskopisches Verhalten in Wasser: PEDDLE, TURNER, *Soc.* **99**, 691. Elektrische Leitfähigkeit der Gemische mit NH_4SCN bei verschiedenen Temperaturen: WALDEN, *C.* **1914** I, 218. Elektrolytische Dissoziationskonstante k bei 25°: $9,49 \times 10^{-4}$ (M., WI., *Soc.* **101**, 1651). Einfluß auf das optische Drehungsvermögen von Cinchonidinnitrat in Alkohol: RIMBACH, VOLK, *Ph. Ch.* **77**, 401. — Beim Leiten der Dämpfe über fein verteiltes Nickel bei ca. 350° entstehen Propionitril, Wasserstoff, ungesättigte Kohlenwasserstoffe und etwas Tripropylamin (MAILHE, *C. r.* **166**, 997; *A. ch.* [9] **13**, 193). Einw. von BBr_3 auf Dipropylamin in Tetrachlorkohlenstoff: JOHNSON, *J. phys. Chem.* **16**, 15. Geschwindigkeit der Reaktion mit chloressigsaurem Kalium in Wasser bei 25°: MOORE, SOMERVELL, DERRY, *Soc.* **101**, 2466.

$C_6H_{15}N + CHI_3$. Blättchen (aus Chloroform). F: 144° (DEHN, CONNER, *Am. Soc.* **34**, 1412). — $C_6H_{15}N + 2C_2I_4$. Nadeln oder Blättchen (aus Chloroform). Sintert bei 116°; F: 130° (DEHN, *Am. Soc.* **34**, 293). Gibt mit Wasser Dipropylaminhydrojodid, Tetrajodäthylen und Dijodacetylen. — $C_6H_{15}N + 2C_2I_2$. Krystalle. F: 160° (D., *Am. Soc.* **33**, 1600).

$C_6H_{15}N + HCl$. Geschwindigkeit der Absorption von Wasserdampf aus Luft bei 25°: PEDDLE, *Soc.* **105**, 1036. Bei 25° lösen 100 g Wasser 165,3 g, 100 g Chloroform 47,2 g (P., TURNER, *Soc.* **103**, 1205). Ebullioskopisches Verhalten in Chloroform: TURNER, *Soc.* **99**, 891; kryoskopisches Verhalten in Bromoform: T., *Soc.* **101**, 1927. Elektrische Leitfähigkeit in wäßr. Lösung bei 18°, 25° und 32°: MOORE, WINMILL, *Soc.* **101**, 1645. — $C_6H_{15}N + HBr$. Blättchen. F: 271° (DEHN, *Am. Soc.* **34**, 288). — $C_6H_{15}N + HI$. Blättchen. F: 229° (Zers.). Leicht löslich in Alkohol, unlöslich in Äther (DEHN, *Am. Soc.* **34**, 293). — Perchlorat. Explodiert beim Eintragen in ein auf 308° erhitztes Reagensglas (DATTA, CHATTERJEE, *Soc.* **115**, 1009). — $C_6H_{15}N + HNO_2$. Zerfließliche Krystalle. Sublimiert bei 52—60° (RÂY, RAKSHIT, *Soc.* **101**, 613; NEOGI, *Soc.* **105**, 1274). Leicht löslich in Alkohol, Chloroform, Benzol, Wasser; schwer löslich in Äther, CS_2. Elektrische Leitfähigkeit wäßr. Lösungen bei 20°: RÂY, DHAR, *Soc.* **103**, 15. Thermische Zersetzung: R., R., *Soc.* **101**, 613; vgl. *Soc.* **101**, 141.

$C_6H_{15}N + HBr + AuBr_3$. Dunkelrotbraune, rhombische Prismen (GUTBIER, HUBER, *Z. anorg. Ch.* **85**, 369). F: 119° (DEHN, *Am. Soc.* **34**, 288). — $C_6H_{15}N + HBr + HgBr_2$. Nadeln. F: 109° (D., *Am. Soc.* **34**, 288). — $C_6H_{15}N + HI + HgI_2$. Blättchen. F: 81° (D., *Am. Soc.* **34**, 293). — $2C_6H_{15}N + 2HCl + PbCl_4$. Hellgelbe monokline (?) Prismen (GUTBIER, WISSMÜLLER, *J. pr.* [2] **90**, 503). — $2C_6H_{15}N + 2HBr + SeBr_4$. Rote Nadeln (G., ENGEROFF,

Z. anorg. Ch. **89**, 311). Die wäßrige Lösung ist farblos. — $2C_6H_{15}N+2HCl+TeCl_4$. Gelbe, tetragonale oder rhombische Krystalle (aus verd. Salzsäure) (G., FLURY, *J. pr.* [2] **83**, 158). — $2C_6H_{15}N+2HBr+TeBr_4$. Orangerote, monokline Tafeln (aus verd. Bromwasserstoffsäure) (G., FL., *J. pr.* [2] **83**, 162). — $2C_6H_{15}N+2HCl+RuCl_3$. Rote Krystalle (aus verd. Salzsäure) (G., KRAUSS, *J. pr.* [2] **91**, 110). — $2C_6H_{15}N+PdCl_2$. Hellgelbe Krystalle (G., FELLNER, *Z. anorg. Ch.* **95**, 160). — $2C_6H_{15}N+2HCl+PdCl_4$. Purpurrote Blättchen (G., FE., *Z. anorg. Ch.* **95**, 148). — $2C_6H_{15}N+PdBr_2$. Gelbe Nadeln (G., FE., *Z. anorg. Ch.* **95**, 164). — $2C_6H_{15}N+2HBr+PdBr_4$. Dunkelgrüne Blättchen (G., FE., *Z. anorg. Ch.* **95**, 157). — $2C_6H_{15}N+2HCl+OsCl_4$. Rotgelbe, monokline Prismen (G., *B.* **43**, 3238). Leicht löslich in Alkohol, Wasser und verd. Salzsäure. — $2C_6H_{15}N+2HBr+OsBr_4$. Kupferrote Tafeln (G., MEHLER, *Z. anorg. Ch.* **89**, 319). — $2C_6H_{15}N+2HI+PtI_4$. Schwarzer Niederschlag. Löslich in Wasser mit roter Farbe (DATTA, *Am. Soc.* **35**, 1187).

Methyldipropylamin $C_7H_{17}N = (CH_3\cdot CH_2\cdot CH_2)_2N\cdot CH_3$ *(S. 139)*. — $C_7H_{17}N+CH_3\cdot HSO_4$. Zur Bildung aus Dipropylamin und Dimethylsulfat in Benzol vgl. WERNER, *Soc.* **105**, 2768.

Dimethyldipropylammoniumhydroxyd $C_8H_{21}ON = (CH_3\cdot CH_2\cdot CH_2)_2N(CH_3)_2\cdot OH$. — $2C_8H_{20}N\cdot Cl+SnCl_4$. Existiert in zwei Modifikationen: 1. Tetragonal, skalenoedrisch (aus heißer verd. Salzsäure). D: 1,515. 2. Regulär, wahrscheinlich hexakistetraedrisch. Entsteht durch Erhitzen der ersten Form auf 175°; geht beim Abkühlen auf 152° wieder in die erste Form über (RIES, *Z. Kr.* **49**, 548). — $2C_8H_{20}N\cdot Cl+PtCl_4$. F: 250° (Zers.) (R., *Z. Kr.* **49**, 547). Existiert in zwei Modifikationen: 1. Tetragonal, skalenoedrisch. 2. Regulär, hexakistetraedrisch. Entsteht durch Erhitzen der ersten Form auf 224° und geht beim Abkühlen wieder in diese über (R.).

Methyläthyldipropylammoniumhydroxyd $C_9H_{23}ON = (CH_3\cdot CH_2\cdot CH_2)_2N(CH_3)(C_2H_5)\cdot OH$. — $2C_9H_{22}N\cdot Cl+PtCl_4$. Zersetzungspunkt 228° (RIES, *Z. Kr.* **49**, 551). Existiert in drei Modifikationen: 1. Pseudodyakisdodekaedrisch. Bei gewöhnlicher Temperatur labil. 2. Pseudosymmetrisch, hexakistetraedrisch (aus Wasser). D: 1,712. Ist bei Zimmertemperatur stabil. 3. Regulär, hexakistetraedrisch. Entsteht beim Erhitzen der zweiten Form auf 108°; geht beim Abkühlen auf 98° wieder in die 1. Modifikation über (R.).

Diäthyldipropylammoniumhydroxyd $C_{10}H_{25}ON = (CH_3\cdot CH_2\cdot CH_2)_2N(C_2H_5)_2\cdot OH$. — $2C_{10}H_{24}N\cdot Cl+PtCl_4$. F: 220° (geringe Zersetzung) (RIES, *Z. Kr.* **49**, 556). Existiert in drei Modifikationen: 1. Monoklin prismatisch, pseudodyakisdodekaedrisch (aus Wasser). D^{16}: 1,677. 2. Regulär, dyakisdodekaedrisch. Entsteht beim Erhitzen der ersten Form auf 101° und wandelt sich beim Abkühlen wieder in diese um. 3. Pseudohexakistetraedrisch (aus heißer wäßriger Lösung). Wandelt sich rasch in die erste Modifikation um.

Tripropylamin $C_9H_{21}N = (CH_3\cdot CH_2\cdot CH_2)_3N$ *(S. 139)*. D_4^0: 0,773; D_4^{25}: 0,753; D_4^{50}: 0,733 (JAEGER, *Z. anorg. Ch.* **101**, 89). D_4^t zwischen 20° (0,7571) und 75° (0,7130): TURNER, MERRY, *Soc.* **97**, 2073; Oberflächenspannung zwischen 20° (22,96) und 75° (17,87 dyn/cm): T., M.; zwischen —71° (30,6) und +149,5° (11,5 dyn/cm): J. Ultraviolettes Absorptionsspektrum in Alkohol: BIELECKI, HENRI, *C. r.* **156**, 1861. Verteilung zwischen Wasser und Toluol bei 18°, 25° und 32°: MOORE, WINMILL, *Soc.* **101**, 1662. Kryoskopisches Verhalten in konz. Schwefelsäure: ODDO, SCANDOLA, *G.* **40** II, 202. Elektrische Leitfähigkeit in Acetophenon: CREIGHTON, *Ph. Ch.* **81**, 567. Elektrolytische Dissoziationskonstante k bei 25°: $4{,}43\times10^{-4}$ (M., W., *Soc.* **101**, 1651). — Einfluß auf das optische Drehungsvermögen von Cinchonidinnitrat in Methanol und Alkohol: RIMBACH, VOLK, *Ph. Ch.* **77**, 401, 403. Einfluß auf die optische Drehung und Löslichkeit der d-Camphocarbonsäure in m-Xylol und auf ihre Zersetzungsgeschwindigkeit in o-Nitro-toluol, m-Xylol und Acetophenon: BREDIG, *Z. El. Ch.* **24**, 293; vgl. a. CREIGHTON, *Ph. Ch.* **81**, 552. Tripropylamin erniedrigt die Zersetzungsgeschwindigkeit von Diazoessigsäureäthylester in Alkohol bei Gegenwart von Pikrinsäure (SNETHLAGE, *Ph. Ch.* **85**, 218).

S. 139, Z. 13 v. u. statt „Tripropylamin" lies „Monopropylamin".

Beim Leiten der Dämpfe über fein verteiltes Nickel bei 350—370° entstehen Propionitril, Wasserstoff und ungesättigte Kohlenwasserstoffe (MAILHE, *C. r.* **166**, 997; *A. ch.* [9] **13**, 193).

Additionelle Verbindungen und Salze des Tripropylamins. $C_9H_{21}N+Br_2$. Wärmetönung bei der Bildung aus Tripropylamin und Brom in CCl_4-Lösung: TSCHELINZEW, Ж. **44**, 1899; *C.* **1913** I, 790. Reagiert mit Tripropylamin unter Wärmeentwicklung. — $C_9H_{21}N+HCl$. Hygroskopische Nadeln. F: 90° (DEHN, *Am. Soc.* **34**, 1407). Elektrische Leitfähigkeit in Aceton, Propionitril und Äthylenchlorid: WALDEN, *C.* **1914** I, 602; in Wasser bei 18°, 25° und 32°: MOORE, WINMILL, *Soc.* **101**, 1645. — $C_9H_{21}N+HBr$. Nadeln. F: 180° (D., *Am. Soc.* **34**, 288). — $C_9H_{21}N+HNO_3$. Gelbliche Flüssigkeit (RÂY, RAKSHIT, *Soc.* **101**, 613). Elektrische Leitfähigkeit in Wasser bei 20°: RÂY, DHAR, *Soc.* **103**, 15. Ist im Vakuum unbeständig; beim Erwärmen auf 55—60° entstehen NO, Tripropylamin und Tripropylammoniumnitrat (R., R.). — Phosphorwolframat. Krystalliner Niederschlag.

Sehr wenig löslich in Wasser und Alkohol, ziemlich in Methanol, leicht in Aceton (DRUMMOND, *Bio. J.* **12**, 15, 22).

$C_9H_{21}N + HBr + AuBr_3$. Blutrote rhombische Blättchen (GUTBIER, HUBER, *Z. anorg. Ch.* **85**, 370). F: 149° (DEHN, *Am. Soc.* **34**, 288). — $C_9H_{21}N + HBr + HgBr_2$. Nadeln. F: 104° (D., *Am. Soc.* **34**, 288). — $2C_9H_{21}N + 2HCl + PbCl_4$. Orangegelbe rhombische Nädelchen (GUTBIER, WISSMÜLLER, *J. pr.* [2] **90**, 503). — $2C_9H_{21}N + 2HCl + TeCl_4$. Gelbe rhombische Prismen (G., FLURY, *Z. anorg. Ch.* **86**, 172). — $2C_9H_{21}N + 2HBr + TeBr_4$. Rotgelbe rhombische Pyramiden (G., FL., *Z. anorg. Ch.* **86**, 181). — $2C_9H_{21}N + 2HCl + RuCl_3$. Rötlichschwarze Nädelchen (aus verd. Salzsäure) (G., KRAUSS, *J. pr.* [2] **91**, 110). — $2C_9H_{21}N + 2HCl + RuCl_4$. Schwarze Krystalle (G., KR., *J. pr.* [2] **91**, 114). — $C_9H_{21}N + HCl + PdCl_2$. Pleochroitische (hell- und dunkelbraun) monokline (?) Tafeln (G., FELLNER, *Z. anorg. Ch.* **95**, 172). — $C_9H_{21}N + HBr + PdBr_2$. Dunkelbraune Blättchen (G., FE., *Z. anorg. Ch.* **95**, 175). — $2C_9H_{21}N + 2HCl + PdCl_4$. Schmutzigrote Nädelchen (G., FE., *Z. anorg. Ch.* **95**, 148). — $2C_9H_{21}N + 2HBr + PdBr_4$. Schwarzgrüne Nädelchen (G., FE., *Z. anorg. Ch.* **95**, 157). — $2C_9H_{21}N + 2HCl + OsCl_4$. Rote monokline Krystalle (G., MEHLER, *Z. anorg. Ch.* **89**, 334). — $2C_9H_{21}N + 2HBr + OsBr_4$. Dunkelbraunrotes Krystallpulver (G., M., *Z. anorg. Ch.* **89**, 319). — $2C_9H_{21}N + 2HCl + IrCl_4$. Braunschwarze Krystalle (G., OTTENSTEIN, *Z. anorg. Ch.* **89**, 347). — $2C_9H_{21}N + 2HCl + PtCl_2$. Bräunlichrote Nadeln oder Prismen (aus Alkohol oder Aceton). Leicht löslich in Chloroform, etwas weniger in Äthylenbromid, löslich in Alkoholen und Ketonen, unlöslich in Kohlenwasserstoffen (TSCHUGAJEW, *C. r.* **159**, 188). — $2C_9H_{21}N + 2HBr + PtBr_4$. Tiefrote rhombische Doppelpyramiden (G., RAUSCH, *J. pr.* [2] **88**, 414). — $C_9H_{21}N + HI + 2CS(NH_2)_2$. Nadeln. F: 166° (ATKINS, WERNER, *Soc.* **101**, 1990).

Methyltripropylammoniumhydroxyd $C_{10}H_{25}ON = (CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2)_3N(CH_3) \cdot OH$ *(S. 140)*. — $2C_{10}H_{24}N \cdot Cl + SnCl_4$. Existiert in drei Modifikationen: 1. Pseudosymmetrisch, dyakisdodekaedrisch. D^{17}: 1,434. 2. Regulär, dyakisdodekaedrisch (aus heißer salzsaurer Lösung). D^{17}: 1,430. 3. Regulär, hexakistetraedrisch. Entsteht beim Erhitzen der ersten Modifikation auf 112° (RIES, *Z. Kr.* **49**, 555). — $2C_{10}H_{24}N \cdot Cl + PtCl_4$. F: 220° (R., *Z. Kr.* **49**, 551). Existiert in fünf Modifikationen: 1. Pseudosymmetrisch, dyakisdodekaedrisch (aus Wasser). D^{17}: 1,647. Ist nur unterhalb 60° beständig. 2. Regulär, dyakisdodekaedrisch (aus Wasser zwischen 100° und 60°). D: 1,642. 3. Pseudoregulär, hexakistetraedrisch (aus Wasser bei 60—70°). D: 1,635. 4. Regulär, hexakisoktaedrisch. Entsteht beim Erhitzen der dritten Modifikation auf 112—115°. 5. Regulär, hexakisoktaedrisch. Entsteht beim Erhitzen der ersten Modifikation auf 197° (R.). — $2C_{10}H_{24}N \cdot Br + PtBr_4$. Existiert in zwei Modifikationen: 1. Monoklin-prismatisch (aus heißem Wasser). D^{17}: 2,098. 2. Regulär, hexakistetraedrisch. Ist stabil von 130° an aufwärts (R., *Z. Kr.* **49**, 555). — $C_{10}H_{24}N \cdot I + 2CS(NH_2)_2$. Nadeln. F: 128° (ATKINS, WERNER, *Soc.* **101**, 1990).

Äthyltripropylammoniumhydroxyd $C_{11}H_{27}ON = (CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2)_3N(C_2H_5) \cdot OH$ *(S. 140)*. — $C_{11}H_{26}N \cdot I$. Elektrische Leitfähigkeit in Dichlormethan: WALDEN, *C.* **1914** I, 219. — $2C_{11}H_{26}N \cdot Cl + SnCl_4$. Existiert in zwei Modifikationen: 1. Regulär, dyakisdodekaedrisch (aus Wasser). D^{17}: 1,385. 2. Regulär, tetraedrisch-pentagondodekaedrisch. Labil (RIES, *Z. Kr.* **49**, 566). — $2C_{11}H_{26}N \cdot Cl + PtCl_4$. F: 212° (R., *Z. Kr.* **49**, 563). Existiert in sechs Modifikationen: 1. Pseudokubisch(-tetraedrisch-pentagondodekaedrisch) (aus wäßr. Lösung bei 10°). Labil. 2. Triklin (durch Verdunsten der wäßr. Lösung bei 15—10°). D^{17}: 1,57. Zerfällt bei 78° in pseudotetragonale Lamellen, die bei 85° tetragonale Krystalle bilden. 3. Mimetisch, pseudokubisch (aus warmer salzsaurer Lösung). D^{17}: 1,571. 4. Regulär, tetraedrisch-pentagondodekaedrisch. Stabil zwischen gewöhnlicher und mittlerer Temperatur. D^{17}: 1,638; 5. Regulär, dyakisdodekaedrisch (aus heißer salzsaurer Lösung). 6. Regulär, hexakistetraedrisch. Ist stabil von 116° an aufwärts (R.).

Tetrapropylammoniumhydroxyd $C_{12}H_{29}ON = (CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2)_4N \cdot OH$ *(S. 140)*. — $C_{12}H_{28}N \cdot Cl$. D^8: 1,0334; D^{18}: 1,0296; Dichten wäßr. Lösungen bei verschiedenen Temperaturen: M'DAVID, *C.* **1911** I, 9. Geschwindigkeit der Absorption von Wasserdampf aus Luft bei 25°: PEDDLE, *Soc.* **105**, 1036. Ebullioskopisches Verhalten in Chloroform: TURNER, *Soc.* **99**, 892; HANTZSCH, HOFMANN, *B.* **44**, 1778. — $C_{12}H_{28}N \cdot Br$. Geschwindigkeit der Absorption von Wasserdampf aus Luft bei 25°: P., *Soc.* **105**, 1036. Ebullioskopisches Verhalten in Chloroform: T., *Soc.* **99**, 892. — $C_{12}H_{28}N \cdot I$. D_4^{25}: 1,3138 (WALDEN, *C.* **1912** I, 1959). Ultraviolettes Absorptionsspektrum in Alkohol und Chloroform: HANTZSCH, *B.* **52**, 1560. Bei 25° lösen 100 g Wasser 18,6 g, 100 g Chloroform 54,6 g (PEDDLE, TURNER, *Soc.* **103**, 1205). Löslichkeit in Wasser und verschiedenen organischen Lösungsmitteln: W., *C.* **1913** II, 209. Geschwindigkeit der Absorption von Wasserdampf aus der Luft bei 25°: P., *Soc.* **105**, 1036. Ebullioskopisches Verhalten in Chloroform: T., *Soc.* **99**, 892; HA., Ho., *B.* **44**, 1778; in Äthylendichlorid: W., *C.* **1914** I, 602; in Wasser, Acetonitril, Alkohol, Aceton und Isoamylalkohol: T., POLLARD, *Soc.* **105**, 1761. Kryoskopisches Verhalten in Ameisensäure, Nitrobenzol, Phenol, Eisessig, Urethan, p-Toluidin und Diphenylamin: T., P.; in Anilin:

W., *C.* **1914** I, 602. Dielektr.-Konst. von Chloroform-Lösungen: W., *C.* **1912** I, 1958; *Am. Soc.* **35**, 1652. Elektrische Leitfähigkeit in verschiedenen organischen Lösungsmitteln: W., *Ph. Ch.* **78**, 274; *C.* **1913** II, 209; **1914** I, 219, 451. Elektrische Leitfähigkeit in Alkohol und Aceton bei tiefen Temperaturen: W., *Ph. Ch.* **73**, 262; Leitfähigkeit in reinem und jodhaltigem Methanol bei 18°: DAWSON, LESLIE, *Soc.* **99**, 1602. — $C_{12}H_{28}N\cdot ClO_3$. F: 217° (ohne Zersetzung); leicht löslich in Wasser und Alkohol (DATTA, CHOUDHURY, *Am. Soc.* **38**, 1084). Geschwindigkeit der Absorption von Wasserdampf aus der Luft bei 25°: PEDDLE, *Soc.* **105**, 1036. — $C_{12}H_{28}N\cdot BrO_3$. Geschwindigkeit der Absorption von Wasserdampf aus der Luft bei 25°: P. — $C_{12}H_{28}N\cdot IO_3$. Geschwindigkeit der Absorption von Wasserdampf aus der Luft bei 25°: P. — $C_{12}H_{28}N\cdot NO_3$. Schmilzt oberhalb 200° (W., *C.* **1914** I, 1800). D_4^{25}: 1,0568 (W., *C.* **1912** I, 1959). Ebullioskopisches Verhalten in Chloroform: TURNER, *Soc.* **99**, 909; in Wasser: T., ENGLISH, *Soc.* **105**, 1801; in Wasser, Acetonitril, Alkohol, Aceton und Isoamylalkohol: T., POLLARD, *Soc.* **105**, 1761. Kryoskopisches Verhalten in Nitrobenzol, Phenol, Eisessig, Urethan, p-Toluidin und Diphenylamin: T., P. Dielektr.-Konst. von Chloroform-Lösungen: W., *C.* **1912** I, 1958; *Am. Soc.* **35**, 1652; Methylenchlorid-Lösungen: W., *C.* **1913** I, 587; *Am. Soc.* **35**, 1654. Elektrische Leitfähigkeit in Äthylenchlorid: W., *C.* **1914** I, 220.

$C_{12}H_{28}N\cdot I + CuI$. Hellgelber Niederschlag. Wird durch Wasser zersetzt (DATTA, SEN, *Am. Soc.* **39**, 757). — $C_{12}H_{28}N\cdot I + CuI_2$. Roter Niederschlag; ziemlich beständig (D., *Soc.* **103**, 432). — $2C_{12}H_{28}N\cdot I + 3AgI$. Weißer Niederschlag (D., GHOSH, *Am. Soc.* **36**, 1022). — $C_{12}H_{28}N\cdot I + CdI_2$ (D., *Am. Soc.* **35**, 950). — $2C_{12}H_{28}N\cdot I + HgI$. Grauer Niederschlag, der sich beim Trocknen gelblich färbt (D., S., *Am. Soc.* **39**, 759). — $2C_{12}H_{28}N\cdot I + HgI_2$. Krystallinisches Pulver (D., *Am. Soc.* **35**, 954). — $2C_{12}H_{28}N\cdot Br + SnBr_4$. Existiert in zwei Modifikationen: 1. Ditetragonal bipyramidal. Wurde durch Verdunsten einer wäßr. Lösung über H_2SO_4 bei 15° erhalten. D^{18}: 1,758. Bei 50—60° entsteht eine andere doppeltbrechende Modifikation, bei 120° sinkt die Doppelbrechung sprungweise und verschwindet bei 197°. 2. Pseudosymmetrisch(-tetraedrisch-pentagondodekaedrisch) (aus heißer Bromwasserstoffsäure). D^{17}: 1,757. Wird bei ca. 116° tetragonal (?) (RIES, *Z. Kr.* **49**, 571). — $C_{12}H_{28}N\cdot I + PbI_2$. Gelbes Pulver. F: 194° (D., S., *Am. Soc.* **39**, 753). — $C_{12}H_{28}N\cdot I + BiI_3$. Roter Niederschlag; wird schnell braun (D., S., *Am. Soc.* **39**, 755). — $C_{12}H_{28}N\cdot Cl + WOCl_3 + H_2O$. Hellblaue, tafelförmige Krystalle. Ziemlich beständig an der Luft; wird beim Erhitzen auf 90—100° zersetzt (COLLENBERG, *Z. anorg. Ch.* **102**, 275). — $2C_{12}H_{28}N\cdot Cl + PtCl_4$. F: 198° bis 199° (RIES, *Z. Kr.* **49**, 567). Existiert in sechs Modifikationen: 1. Triklin pinakoidal. D: 1,515. Bei gewöhnlicher Temperatur stabil. 2. Monoklin domatisch. 3. Rhombisch. D^{17}: 1,49. Stabil zwischen ca. 30° und 117°. 4. Pseudoregulär(-tetraedrisch-pentagondodekaedrisch). Labil bei gewöhnlicher, stabiler bei mittlerer Temperatur. 5. Regulär, tetraedrisch-pentagondodekaedrisch. Stabil von ca. 85° aufwärts. 6. Doppeltbrechend. Bildung durch Erhitzen der ersten Modifikation auf 108°, oder der dritten auf 117°. Beständig bis zum Schmelzpunkt. — $2C_{12}H_{28}N\cdot Br + PtBr_4$. Existiert in fünf Modifikationen (RIES, *Z. Kr.* **49**, 568): 1. Tetragonal. Entsteht durch Verdunsten der wäßr. Lösung bei 9°. D^{17}: 2,346. 2. Rhombisch-pyramidal. Entsteht neben der dritten Modifikation durch Verdunsten einer wäßr. Lösung bei Zimmertemperatur. D^{18}: 1,956. Ist beständig bis ca. 190°. 3. Monoklin domatisch. Durch Verdunsten über H_2SO_4 oder durch Abkühlen einer heißen wäßrigen Lösung auf ca. 30° erhalten. D^{18}: 1,933. Wird beim Erhitzen auf ca. 153° regulär. 4. Pseudotetraedrisch-pentagondodekaedrisch (aus heißer wäßriger Lösung bei 60—70°). 5. Regulär, tetraedrisch-pentagondodekaedrisch (aus heißer wäßriger Lösung). — $2C_{12}H_{28}N\cdot I + PtI_4$. Schokoladenfarbenes Pulver. Sehr wenig löslich in Wasser (DATTA, *Am. Soc.* **35**, 1187).

Ameisensäure-dipropylamid, Dipropyl-formamid $C_7H_{15}ON = (CH_3\cdot CH_2\cdot CH_2)_2N\cdot CHO$ (*S. 141*). *B.* Beim Erhitzen von Dipropyl-oxamidsäure über ihren Schmelzpunkt (73—74°); Ausbeute 82% der Theorie (ATKINSON, *Soc.* **105**, 1294). — Kp: 208°; Kp_{17}: 102°. Löslich in Wasser und Alkohol. — $2C_7H_{15}ON + 2HCl + PtCl_4$. Rote Krystalle. F: 108°.

Chloressigsäure-propylamid, N-Propyl-chloracetamid $C_5H_{10}ONCl = CH_3\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot NH\cdot CO\cdot CH_2Cl$. *B.* Aus Propylamin in 10%iger Natronlauge und Chloracetylchlorid in Toluol unter Kühlung (JACOBS, HEIDELBERGER, ROLF, *Am. Soc.* **41**, 472). — Viscoses Öl. $Kp_{10,5}$: 105—106° (korr.). Löslich in Alkohol, Aceton, Chloroform, Äther und Wasser. — Salz mit Hexamethylentetramin s. Ergw. Bd. I, S. 315.

Oxalsäure-mono-dipropylamid, Dipropyl-oxamidsäure $C_8H_{15}O_3N = (CH_3\cdot CH_2\cdot CH_2)_2N\cdot CO\cdot CO_2H$. *B.* Aus Dipropyl-oxamidsäure-äthylester und $NaO\cdot C_2H_5$ in Alkohol (ATKINSON, *Soc.* **105**, 1292). — Krystalle (aus Äther). F: 73—74°. — Liefert beim Erhitzen über den Schmelzpunkt Dipropyl-formamid.

Dipropyl-oxamidsäureäthylester $C_{10}H_{19}O_3N = (CH_3\cdot CH_2\cdot CH_2)_2N\cdot CO\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus Dipropylamin und Oxalsäurediäthylester bei 100° (ATKINSON, *Soc.* **105**, 1291). — Öl. Kp_{12}: 146—148°. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Äther.

Dipropyl-oxamidsäurechlorid $C_8H_{14}O_2NCl = (CH_3\cdot CH_2\cdot CH_2)_2N\cdot CO\cdot COCl$. *B.* Aus Dipropyl-oxamidsäure und PCl_5 in Chloroform unter Kühlung (ATKINSON, *Soc.* **105**, 1293). — Kp_{14}: 112—116°. — Liefert beim Erhitzen unter Rückfluß Dipropyl-carbamidsäurechlorid.

N.N-Dipropyl-oxamid $C_8H_{16}O_2N_2 = (CH_3\cdot CH_2\cdot CH_2)_2N\cdot CO\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Aus Dipropyl-oxamidsäureäthylester und alkoh. Ammoniak (ATKINSON, *Soc.* **105**, 1291). — Krystalle (aus Wasser). F: 96—97°.

Tetrapropyl-oxamid $C_{14}H_{28}O_2N_2 = (CH_3\cdot CH_2\cdot CH_2)_2N\cdot CO\cdot CO\cdot N(CH_2\cdot CH_2\cdot CH_3)_2$. *B.* Aus Dipropyl-oxamidsäurechlorid und Dipropylamin in Äther unter Kühlung (ATKINSON, *Soc.* **105**, 1293). — Krystalle (aus Äther). F: 38—39°. Schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol und Äther.

Dipropyl-oxamidsäurenitril $C_8H_{14}ON_2 = (CH_3\cdot CH_2\cdot CH_2)_2N\cdot CO\cdot CN$. *B.* Durch Destillation von N.N-Dipropyl-oxamid mit P_2O_5 (ATKINSON, *Soc.* **105**, 1291). — Angenehm riechendes Öl. Kp_{14}: 120°. Ist mit Wasserdampf flüchtig. Unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und Äther.

N.N-Dipropyl-thiooxalsäurediamid, N.N-Dipropyl-thiooxamid $C_8H_{16}ON_2S = (CH_3\cdot CH_2\cdot CH_2)_2N\cdot CO\cdot CS\cdot NH_2$. *B.* Aus Dipropyl-oxamidsäurenitril beim Sättigen der alkoh. Lösung mit NH_3 und H_2S (ATKINSON, *Soc.* **105**, 1291). — Tafeln (aus Äther + Alkohol). F: 129—130° (unkorr.).

Propyl-carbamidsäureäthylester, N-Propyl-urethan $C_6H_{13}O_2N = CH_3\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot NH\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ *(S. 142).* Kp_{758}: 191,5—192,5° (NIRDLINGER, ACREE, *Am.* **43**, 378).

N-Propyl-N'-acetyl-harnstoff $C_6H_{12}O_2N_2 = CH_3\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot NH\cdot CO\cdot NH\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Aus Butyramid und der Natriumverbindung des N-Brom-acetamids in Benzol, neben anderen Verbindungen (MAUGUIN, *A. ch.* [8] **22**, 343). — Blättchen (aus CS_2). F: 115°. Ziemlich löslich in Wasser, Alkohol, Äther, Benzol und Chloroform.

N-Propyl-N'-butyryl-harnstoff $C_8H_{16}O_2N_2 = CH_3\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot NH\cdot CO\cdot NH\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_3$ *(S. 142).* *B.* Aus Butyramid und der Natriumverbindung des N-Brom-acetamids in Benzol, neben anderen Verbindungen (MAUGUIN, *A. ch.* [8] **22**, 344). — F: 100°. Sehr wenig löslich in siedendem Wasser, sehr leicht in organischen Lösungsmitteln.

Propyl-carbamidsäureazid $C_4H_8ON_4 = CH_3\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot NH\cdot CO\cdot N_3$. *B.* Aus Propylisocyanat und HN_3 in Äther (OLIVERI-MANDALÀ, NOTO, *G.* **43** I, 517). — Flüssigkeit. Kp_{28}: 85—86°; Kp_{33}: 87—88°. Schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol und Äther.

Dipropyl-carbamidsäurechlorid $C_7H_{14}ONCl = (CH_3\cdot CH_2\cdot CH_2)_2N\cdot COCl$ *(S. 143).* *B.* Aus Dipropyl-oxamidsäurechlorid beim Erhitzen unter Rückfluß (ATKINSON, *Soc.* **105**, 1293). — Schwach aromatisch riechende Flüssigkeit. Kp_{28}: 118—120°; Kp: 220—222°. Raucht nicht an der Luft.

N.N-Dipropyl-harnstoff $C_7H_{16}ON_2 = (CH_3\cdot CH_2\cdot CH_2)_2N\cdot CO\cdot NH_2$ *(S. 143).* Liefert mit Dimethylsulfat bei 80° das methylschwefelsaure Salz des O-Methyl-N.N-dipropyl-isoharnstoffs (WERNER, *Soc.* **105**, 932).

N.N.N'.N'-Tetrapropyl-harnstoff $C_{13}H_{28}ON_2 = (CH_3\cdot CH_2\cdot CH_2)_2N\cdot CO\cdot N(CH_2\cdot CH_2\cdot CH_3)_2$ *(S. 144).* *B.* Aus Dipropyl-carbamidsäurechlorid und 2 Mol Dipropylamin in Äther (ATKINSON, *Soc.* **105**, 1294). — Kp: 256—258°.

O-Methyl-N.N-dipropyl-isoharnstoff $C_8H_{18}ON_2 = (CH_3\cdot CH_2\cdot CH_2)_2N\cdot C(:NH)\cdot O\cdot CH_3$ *(S. 144).* *B.* Das methylschwefelsaure Salz entsteht aus N.N-Dipropyl-harnstoff und Dimethylsulfat bei 80° (WERNER, *Soc.* **105**, 932). — $2C_8H_{18}ON_2 + 2HCl + PtCl_4$. Orangerote Prismen.

N.N.N'-Tripropyl-thioharnstoff $C_{10}H_{22}N_2S = (CH_3\cdot CH_2\cdot CH_2)_2N\cdot CS\cdot NH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_3$. *B.* Aus Propylsenföl und Dipropylamin (DELÉPINE, *Bl.* [4] **7**, 992). — Nadeln. F: 33°. Unlöslich in Wasser. Sehr leicht löslich in organischen Lösungsmitteln.

N.N.N'.N'-Tetrapropyl-thioharnstoff $C_{13}H_{28}N_2S = (CH_3\cdot CH_2\cdot CH_2)_2N\cdot CS\cdot N(CH_2\cdot CH_2\cdot CH_3)_2$. *B.* Aus Thiophosgen und Dipropylamin in siedendem Toluol (DELÉPINE, *Bl.* [4] **7**, 992). — Flüssigkeit. Kp_{760}: 305°; Kp_{12}: 165°; D_4^0: 0,9430; D_4^{19}: 0,9300 (D., *Bl.* [4] **7**, 992). $D_4^{17,5}$: 0,9310; D_4^{22}: 0,9280; $n_D^{17,5}$: 1,5099; n_D^{22}: 1,5079 (D., *A. ch.* [8] **25**, 561). Luminesciert nicht (D., *Bl.* [4] **7**, 723).

Dipropyl-dithiocarbamidsäuremethylester $C_8H_{17}NS_2 = (CH_3\cdot CH_2\cdot CH_2)_2N\cdot CS_2\cdot CH_3$ *(S. 144).* D_4^{18}: 1,0340. n_D^{18}: 1,5609 (DELÉPINE, *A. ch.* [8] **25**, 561).

Propylisocyanat $C_4H_7ON = CH_3\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot N:CO$. *B.* Aus AgCNO und Propyljodid in Äther bei 30—40° (OLIVERI-MANDALÀ, NOTO, *G.* **43** I, 517). — Kp: 82—85°.

Propylisothiocyanat, Propylsenföl $C_4H_7NS = CH_3\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot N:CS$ *(S. 145).* D_4^{16}: 0,9781; n_D^{16}: 1,5085 (DELÉPINE, *A. ch.* [8] **25**, 560).

N.N.N'.S-Tetrapropyl-isothioharnstoff $C_{13}H_{28}N_2S = CH_3\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot N:C(S\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_3)\cdot N(CH_2\cdot CH_2\cdot CH_3)_2$. *B.* Aus Tripropylthioharnstoff und Propyljodid in Alkohol (DELÉPINE, *Bl.* [4] 7, 993). — Ölige Flüssigkeit. Kp_{15}: 154°; Kp_{760}: 270°; D_4^0: 0,9179; D_4^{21}: 0,9014 (D., *Bl.* [4] 7, 993). $D_4^{15,5}$: 0,9058; $n_D^{15,5}$: 1,4854 (D., *A. ch.* [8] **25**, 559).

Dithiokohlensäure-dimethylester-propylimid $C_6H_{13}NS_2 = CH_3\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot N:C(S\cdot CH_3)_2$ *(S. 145)*. D_4^{17}: 1,0489. n_D^{17}: 1,5381 (DELÉPINE, *A. ch.* [8] **25**, 558).

Oxymethantricarbonsäure-diäthylester-[N.N-dipropyl-amidin] $C_{14}H_{26}O_5N_2 = (CH_3\cdot CH_2\cdot CH_2)_2N\cdot C(:NH)\cdot C(OH)(CO_2\cdot C_2H_5)_2$. *B.* Aus Cyantartronsäurediäthylester und Dipropylamin in absol. Äther bei —17° (CURTISS, NICKELL, *Am. Soc.* **35**, 887). — Krystalle. F: 72,5—73°. Leicht löslich in Benzol, Chloroform, Aceton, Essigester und Methanol, ziemlich in Wasser, Alkohol, Äther und CCl_4, schwer in CS_2 und Ligroin. Ist bei +10° mehrere Tage haltbar; zersetzt sich bei 25° nach einigen Stunden.

Schwefelsäure-mono-propylamid, Propylamin-N-sulfonsäure, N-Propyl-sulfamidsäure $C_3H_9O_3NS = CH_3\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot NH\cdot SO_3H$. *B.* Aus Kaliumfluorsulfonat und Propylamin in Wasser bei 55° (TRAUBE, BREHMER, *B.* **52**, 1291). — Krystalle. F: 172° bis 173°.

N-Nitroso-dipropylamin, Dipropylnitrosamin $C_6H_{14}ON_2 = (CH_3\cdot CH_2\cdot CH_2)_2N\cdot NO$ *(S. 146)*. $2C_6H_{14}ON_2 + 2HBr + PtBr_4$. Rote Prismen (aus Alkohol) (GUTBIER, RAUSCH, *J. pr.* [2] **88**, 417).

N-Nitroso-N-propyl-carbamidsäureäthylester, N-Nitroso-N-propyl-urethan $C_6H_{12}O_3N_2 = CH_3\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot N(NO)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus N-Propyl-urethan in Äther beim Einleiten von Stickoxyden (NIRDLINGER, ACREE, *Am.* **43**, 378). — Rötliches Öl. Kp_{35}: 94° (unkorr.). Gibt bei Einw. von alkoh. Kalilauge Diazopropan.

Phosphorsäure-diäthylester-propylamid $C_7H_{18}O_3NP = CH_3\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot NH\cdot PO(O\cdot C_2H_5)_2$. *B.* Aus Phosphorsäure-dichlorid-propylamid und Natriumäthylat in Äther (MICHAELIS, *A.* **407**, 295). — Farblose Flüssigkeit. Kp_8: 112°.

Phosphorsäure-äthylester-bis-propylamid $C_8H_{21}O_2N_2P = (CH_3\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot NH)_2PO\cdot O\cdot C_2H_5$. *B.* Aus Phosphorsäure-chlorid-bis-propylamid in Benzol und alkoholfreiem Natriumäthylat (MICHAELIS, *A.* **407**, 298). Aus Metaphosphorsäure-propylamid-propylimid und Natriumäthylat in Alkohol (M.). — Nadeln (aus Äther). F: 108°.

Metaphosphorsäure-propylamid-propylimid $C_6H_{15}ON_2P = CH_3\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot N:PO\cdot NH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_3$. *B.* Aus Phosphorsäure-tris-propylamid beim Erhitzen (MICHAELIS, *A.* **407**, 299). — Nadeln (aus Chloroform). F: 213°. Leicht löslich in warmem Chloroform, Alkohol, Eisessig und Benzol, schwer in kaltem Chloroform, Aceton, fast unlöslich in Äther. — Liefert mit Natriumäthylat in Alkohol Phosphorsäure-äthylester-bis-propylamid.

Thiometaphosphorsäure-propylamid-propylimid $C_6H_{15}N_2SP = CH_3\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot N:PS\cdot NH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_3$. *B.* Aus Thiophosphorsäure-tris-propylamid beim Erhitzen (MICHAELIS, *A.* **407**, 303). — Prismen (aus Äther). F: 152°. Ebullioskopische Mol.-Gew.-Bestimmung in Alkohol ergibt einfaches, kryoskopische Mol.-Gew.-Bestimmung in Benzol doppeltes Mol.-Gewicht.

2-Chlor-1-amino-propan, β-Chlor-propylamin $C_3H_8NCl = CH_3\cdot CHCl\cdot CH_2\cdot NH_2$ *(S. 148)*. a) Inaktive Form. Das von GABRIEL, v. HIRSCH (*B.* **29**, 2750) beschriebene β-Chlor-propylamin ist als β-Chlor-isopropylamin erkannt worden (G., OHLE, *B.* **50**, 815). — *B.* Durch Erhitzen von Allylamin mit konz. Salzsäure auf 110—120° im Rohr (ABDERHALDEN, EICHWALD, *B.* **51**, 1315). Beim Erhitzen von N-[β-Benzoyloxy-propyl]-phthalimid oder N-[β-Chlor-propyl]-phthalimid mit Eisessig und rauchender Salzsäure im Rohr auf 140—160° (G., O., *B.* **50**, 810). — Liefert ein Pikrat vom Schmelzpunkt 154,5—155,5° (G., O.). — $C_3H_8NCl + HCl$. Krystallpulver (aus Alkohol + Aceton). F: 183,5—186° (G., O.). Sehr leicht löslich in Wasser. — $2C_3H_8NCl + 2HCl + PtCl_4$. Nadeln. Schmilzt gegen 221—225° (Zers.) (G., O.). Sehr leicht löslich in Wasser.

b) Rechtsdrehende Form. *B.* Aus der inaktiven Form über das d-weinsaure Salz; das Salz der d-Form scheidet sich zuerst aus (ABDERHALDEN, EICHWALD, *B.* **51**, 1316). — $C_3H_8NCl + HCl$. F: 179,5°. $[\alpha]_D^{18}$: +34,80° (in Wasser; p = 2). — d-Weinsaures Salz. Krystalle (aus Wasser). F: 109,5°. $[\alpha]_D^{18}$: +36,72° (in Wasser; p = 3).

c) Linksdrehende Form. *B.* s. o. bei der rechtsdrehenden Form. — $C_3H_8NCl + HCl$. $[\alpha]_D^{18}$: —17,07° (in Wasser; p = 2) (ABDERHALDEN, EICHWALD, *B.* **51**, 1317).

2.3-Dichlor-1-amino-propan, β.γ-Dichlor-propylamin $C_3H_7NCl_2 = CH_2Cl\cdot CHCl\cdot CH_2\cdot NH_2$. *B.* Das salzsaure Salz entsteht aus salzsaurem Allylamin und Chlor (GABRIEL, OHLE, *B.* **50**, 825 Anm.). — $C_3H_7NCl_2 + HCl$. Blätter. — Pikrat $C_3H_7NCl_2 + C_6H_3O_7N_3$. F: 157—158° (G., O.).

symm. N.N'-Bis-[β.γ-dichlor-propyl]-formamidindisulfid $C_8H_{14}N_4Cl_4S_2$ = [$CH_2Cl\cdot CHCl\cdot CH_2\cdot NH\cdot C(:NH)]_2S_2$. *B.* Das Hydrochlorid entsteht bei der elektrolytischen Oxydation von Allylthioharnstoff in salzsaurer Lösung (FICHTER, BRAUN, *B.* **47**, 1530). — $C_8H_{14}N_4Cl_4S_2 + 2HCl$. Krystallinisch. Leicht löslich in Wasser, sehr wenig in Salzsäure.

2-Brom-1-amino-propan, β-Brom-propylamin $C_3H_8NBr = CH_3\cdot CHBr\cdot CH_2\cdot NH_2$ *(S. 148)*. Das von GABRIEL, v. HIRSCH (*B.* **29**, 2750) beschriebene, aus Methyl-äthylenimin und HBr entstehende β-Brom-propylamin ist als β-Brom-isopropylamin erkannt worden (G., OHLE, *B.* **50**, 815). — Einwirkung von Hydrazinhydrat: DARAPSKY, SPANNAGEL, *J. pr.* [2] **92**, 292. Zur Überführung in Methyl-äthylenimin vgl. a. GABRIEL, OHLE, *B.* **50**, 816.

Verbindung $C_6H_{14}N_2$ *(S. 149)*. Zur Konstitution des Ausgangsmaterials vgl. GABRIEL, OHLE, *B.* **50**, 815.

Bis-[γ-brom-propyl]-cyanamid $C_7H_{12}N_2Br_2 = (CH_2Br\cdot CH_2\cdot CH_2)_2N\cdot CN$. *B.* Beim Erwärmen des Bis-[γ-phenoxy-propyl]-cyanamids mit rauchender Bromwasserstoffsäure im Rohr auf 100° (v. BRAUN, *B.* **46**, 1787). — Hellbraunes Öl. Leicht löslich in organischen Lösungsmitteln. — Zersetzt sich beim Destillieren. Über die Einw. von Natrium in Äther vgl. v. BR.

2.3-Dibrom-1-amino-propan, β.γ-Dibrom-propylamin $C_3H_7NBr_2 = CH_2Br\cdot CHBr\cdot CH_2\cdot NH_2$ *(S. 149)*. a) Inaktive Form. *B.* Beim Erhitzen von N-[β.γ-Dioxy-propyl]-phthalimid mit rauchender Bromwasserstoffsäure im Rohr auf 170° (GABRIEL, OHLE, *B.* **50**, 825). — Zur Darstellung aus Allylamin bezw. Allylsenföl vgl. ABDERHALDEN, EICHWALD, *B.* **47**, 1863, 2883. — Einwirkung von stearinsaurem Natrium: RENSHAW, *Am. Soc.* **36**, 544. — $C_3H_7NBr_2 + HBr$. F: 170,2° (korr.) (R.).

b) Rechtsdrehende Form. Aus der inaktiven Form über das d-weinsaure Salz (ABDERHALDEN, EICHWALD, *B.* **47**, 1864, 2883; **48**, 1854). — Schweres Öl. Löslich in Wasser. — Saures d-weinsaures Salz. Krystalle. Ein optisch noch nicht ganz reines Präparat schmolz bei 131° (A., EI., *B.* **47**, 1864). $[\alpha]_D$: +34,73° (in Wasser; p = 2) (A., EI., *B.* **47**, 2883).

2-Jod-1-amino-propan, β-Jod-propylamin $C_3H_8NI = CH_3\cdot CHI\cdot CH_2\cdot NH_2$ *(S. 152)*. Die Verbindung von GABRIEL, v. HIRSCH (*B.* **29**, 2750) wird von GABRIEL, OHLE (*B.* **50**, 817) als β-Jod-isopropylamin aufgefaßt.

Trimethyl-[γ-jod-propyl]-ammoniumhydroxyd $C_6H_{16}ONI = CH_2I\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot N(CH_3)_3\cdot OH$ *(S. 152)*. Das Jodid gibt bei anhaltendem Kochen mit $AgNO_3$ nicht das Salz des γ-Homocholins (PARTHEIL, *A.* **268**, 170), sondern des β-Homocholins $CH_3\cdot CH(OH)\cdot CH_2\cdot N(CH_3)_3\cdot OH$ (BERLIN, *Z. Biol.* **57**, 8, 16).

2-Azido-1-amino-propan, β-Azido-propylamin $C_3H_8N_4 = CH_3\cdot CH(N_3)\cdot CH_2\cdot NH_2$. *B.* Aus β-Brom-propylaminhydrobromid und NaN_3 in Wasser auf dem Wasserbad (FORSTER, WITHERS, *Soc.* **101**, 493). — Farblose Flüssigkeit. Kp_{16}: 44—46°. — Liefert bei der Reduktion mit $SnCl_2$ und HCl 1.2-Diamino-propan.

3-Azido-1-amino-propan, γ-Azido-propylamin $C_3H_8N_4 = N_3\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot NH_2$. *B.* Aus γ-Brom-propylaminhydrobromid und NaN_3 in Wasser bei 6—7-stdg. Erhitzen auf dem Wasserbad (FORSTER, WITHERS, *Soc.* **101**, 491). Beim Erwärmen von N-[γ-Azido-propyl]-urethan mit Barytwasser auf dem Wasserbad (CURTIUS, *B.* **45**, 1089). — Farblose, an der Luft rauchende Flüssigkeit (C.). Kp_{22}: 64° (C.); Kp_{16}: 56—57° (F., W.). D_4^{25}: 1,0043 (PHILIP, *Soc.* **101**, 1868); $D_4^{17,7}$: 1,0159; $n_\alpha^{17,7}$: 1,4614; $n_D^{17,7}$: 1,4642; $n_\beta^{17,7}$: 1,4717; $n_\gamma^{17,7}$: 1,4776 (C.); n_D^{25}: 1,4615 (PH.). Ist mit Wasser, Alkohol und Äther mischbar (C.). Ist mit Wasserdampf flüchtig (F., W.). — Wird durch $SnCl_2$ und HCl zu 1.3-Diamino-propan reduziert (F., W.). Gibt mit siedender konzentrierter Salzsäure im CO_2-Strom 1.3-Diamino-propan, Stickstoff und eine geringe Menge CO (C.). — $C_3H_8N_4 + HCl$. Krystallinische Masse. Äußerst hygroskopisch (C.). F: ca. 90° (F., W.). — Pikrat $C_3H_8N_4 + C_6H_3O_7N_3$. F: 96° (C.).

N-[γ-Azido-propyl]-urethan $C_6H_{12}O_2N_4 = N_3\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot NH\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus γ-Azido-buttersäureazid in Äther beim Kochen mit absol. Alkohol (CURTIUS, GIULINI, *B.* **45**, 1050). — Gelbes Öl. Siedet auch unter vermindertem Druck nicht unzersetzt (C., G.). — Gibt mit Barytwasser bei Wasserbadtemperatur γ-Azido-propylamin (C., *B.* **45**, 1088).

N-[γ-Azido-propyl]-harnstoff $C_4H_9ON_5 = N_3\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Aus γ-Azido-propylaminhydrochlorid und KCNO beim Eindunsten der konzentrierten wäßrigen Lösung (FORSTER, WITHERS, *Soc.* **101**, 492). — Schuppen (aus Benzol). F: 52°. Leicht löslich in Wasser und Alkohol, schwer in Benzol, unlöslich in Petroläther.

2. ***2-Amino-propan, Isopropylamin*** $C_3H_9N = CH_3\cdot CH(NH_2)\cdot CH_3$ *(S. 152)*. *B.* Durch Überleiten von Isopropylalkohol mit NH_3 über ThO_2 bei ca. 300° (SABATIER, MAILHE, *C. r.* **153**, 1205; M., *Ch. Z.* **34**, 1202). Bei der Einw. von Natrium auf eine Lösung von Aceton in absolut-alkoholischem Ammoniak, neben anderen Verbindungen (LÖFFLER, *B.* **43**, 2032). — D_4^{18}: 0,691; Oberflächenspannung zwischen —72° (28,1) und +25,2° (16,8 dyn/cm): JAEGER, *Z. anorg. Ch.* **101**, 90. — Physiologische Wirkung: BARGER, DALE, *C.* **1911** I, 28.

$C_3H_9N + HCl + AuCl_3 + H_2O$. Blättchen. Schmilzt wasserhaltig bei 72—73°, wasserfrei bei 140° (LÖFFLER, *B.* **43**, 2033). Die Angaben über den Schmelzpunkt des Gold-Salzes von SKRAUP, WIEGMANN (*M.* **10**, 112) beziehen sich auf das wasserhaltige Salz, die von FENNER, TAFEL (*B.* **32**, 3226) auf ein wahrscheinlich unvollständig getrocknetes Präparat (L.). — $C_3H_9N + HBr + AuBr_3$. Rotbraune rhombische Blättchen (aus HBr-haltigem Alkohol) (GUTBIER, HUBER, *Z. anorg. Ch.* **85**, 367). — $2C_3H_9N + 2HBr + SeBr_4$. Hellrotes, krystallinisches Pulver (G., ENGEROFF, *Z. anorg. Ch.* **89**, 311). Die wäßr. Lösung ist farblos. — $2C_3H_9N + 2HCl + TeCl_4$. Grünlichgelbe monokline Krystalle (aus verd. Salzsäure) (G., FLURY, *J. pr.* [2] **83**, 157). Verwittert an der Luft. — $2C_3H_9N + 2HBr + TeBr_4$. Orangerote, tetragonale Nadeln (aus verd. Bromwasserstoffsäure) (G., FL., *J. pr.* [2] **83**, 162). — $2C_3H_9N + 2HCl + RuCl_3$. Schwarze Nädelchen (aus verd. Salzsäure) (G., KRAUSS, *J. pr.* [2] **91**, 109). — $2C_3H_9N + 2HCl + RuCl_4$. Dunkelgrünlichbraune oder schwarze Krystalle (G., *B.* **44**, 307). — $2C_3H_9N + 2HBr + RuBr_4$. Dunkelblauschwarze Nadeln (G., *B.* **44**, 307). — $2C_3H_9N + PdCl_2$. Hellgelber krystalliner Niederschlag (G., FELLNER, *Z. anorg. Ch.* **95**, 160). — $2C_3H_9N + 2HCl + PdCl_2$. Braunrote Blättchen (aus verd. Salzsäure) (G., F., *Z. anorg. Ch.* **95**, 136). — $4C_3H_9N + 2PdCl_2 = Pd(C_3H_9N)_4Cl_2 + PdCl_2$. Rosenrote Nadeln (G., F., *Z. anorg. Ch.* **95**, 159). — $2C_3H_9N + PdBr_2$. Gelber krystalliner Niederschlag (G., F., *Z. anorg. Ch.* **95**, 164). — $2C_3H_9N + 2HBr + PdBr_2$. Dunkelrotbraune Blättchen (G., F., *Z. anorg. Ch.* **95**, 150). — $4C_3H_9N + 2PdBr_2 = Pd(C_3H_9N)_4Br_2 + PdBr_2$. Rosenrote Nadeln (G., F., *Z. anorg. Ch.* **95**, 159). — $2C_3H_9N + PdI_2$. Bräunlichgelbe Blättchen (G., F., *Z. anorg. Ch.* **95**, 166). — $2C_3H_9N + 2HCl + PdCl_4$. Rote Blättchen (G., F., *Z. anorg. Ch.* **95**, 147). — $2C_3H_9N + 2HBr + PdBr_4$. Dunkelgrünblaue Nadeln (G., F., *Z. anorg. Ch.* **95**, 157). — $2C_3H_9N + 2HCl + OsCl_4$. Rote oder braunrote Krystalle von rhombischem oder monoklinem Habitus (G., *B.* **43**, 3237). Leicht löslich in Wasser, verd. Salzsäure und Alkohol. — $2C_3H_9N + 2HBr + OsBr_4$. Braunschwarze Krystalle (G., MEHLER, *Z. anorg. Ch.* **89**, 319). — $2C_3H_9N + 2HCl + PtCl_4$. Goldglänzende Schuppen (aus Wasser). F: 229—230° (Zers.) (LÖFFLER, *B.* **43**, 2033).

$C_3H_9N + 2C_2I_4$. Prismen (aus Chloroform). F: 160° (DEHN, *Am. Soc.* **34**, 293).

Trimethylisopropylammoniumhydroxyd $C_6H_{17}ON = (CH_3)_2CH\cdot N(CH_3)_3\cdot OH$ *(S. 153)*. — $2C_6H_{16}N\cdot Cl + PtCl_4$. F: 237° (RIES, *Z. Kr.* **49**, 526). Existiert in zwei Modifikationen: 1. Regulär, dyakisdodekaedrisch (aus wäßr. Lösung). D^{16}: 1,871. Stabil unterhalb 11°. 2. Rhombisch. Stabil bei Zimmertemperatur.

Diisopropylamin $C_6H_{15}N = [(CH_3)_2CH]_2NH$ *(S. 154)*. *B.* Entsteht in geringer Menge durch Überleiten von Isopropylalkohol mit NH_3 über ThO_2 bei ca. 300° (SABATIER, MAILHE, *C. r.* **153**, 1205; M., *Ch. Z.* **34**, 1202). Bei der Einw. von Natrium auf eine Lösung von Aceton in absolut-alkoholischem Ammoniak, neben anderen Verbindungen (LÖFFLER, *B.* **43**, 2032). — D^{15}: 0,722 (L.). — Hydrochlorid. Nädelchen (aus Alkohol). F: 212—213° (L.). — $C_6H_{15}N + HCl + AuCl_3$. Nadeln. F: 169—170° (L.).

Isopropyl-carbamidsäureäthylester, N-Isopropyl-urethan $C_6H_{13}O_2N = (CH_3)_2CH\cdot NH\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus der Natriumverbindung des N-Brom-isobutyramids und Alkohol (MAUGUIN, *A. ch.* [8] **22**, 324). Flüssigkeit. Kp_{15}: 79°. Löslich in Alkohol und Äther, sehr wenig löslich in Wasser. D^{15}: 0,957. n_D: 1,424.

N-Isopropyl-harnstoff $C_4H_{10}ON_2 = (CH_3)_2CH\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$ *(S. 155)*. *B.* Aus Isopropylisocyanat und konz. Ammoniak (MAUGUIN, *A. ch.* [8] **22**, 321). — Nadeln (aus Essigester). F: 154°.

N-Isopropyl-N'-acetyl-harnstoff $C_6H_{12}O_2N_2 = (CH_3)_2CH\cdot NH\cdot CO\cdot NH\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Aus einem Gemisch von Acetamid und Isobutyramid mit Brom und Kalilauge (ODENWALD, *A.* **418**, 339). — Krystalle. F: 68—72°. Schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in Alkohol und Äther.

N-Isopropyl-N'-isobutyryl-harnstoff $C_8H_{16}O_2N_2 = (CH_3)_2CH\cdot NH\cdot CO\cdot NH\cdot CO\cdot CH(CH_3)_2$ *(S. 155)*. Zur Bildung aus Isobutyramid, Brom und Kalilauge (A. W. HOFMANN, *B.* **15**, 756) vgl. ODENWALD, *A.* **418**, 336. Aus Isobutyramid und der Natriumverbindung des N-Brom-isobutyramids in Benzol (MAUGUIN, *A. ch.* [8] **22**, 336). — F: 80° (M.).

N-Isopropyl-N'-carbomethoxy-harnstoff, ω-Isopropyl-allophansäuremethylester $C_6H_{12}O_3N_2 = (CH_3)_2CH\cdot NH\cdot CO\cdot NH\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Aus der Natriumverbindung des N-Brom-isobutyramids und Carbamidsäuremethylester in Benzol (MAUGUIN, *A. ch.* [8] **22**, 332). — Monokline Prismen. F: 70°. Ziemlich leicht löslich in Wasser und organischen Lösungsmitteln.

N-Isopropyl-N'-carbäthoxy-harnstoff, ω-Isopropyl-allophansäureäthylester $C_7H_{14}O_3N_2 = (CH_3)_2CH\cdot NH\cdot CO\cdot NH\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus der Natriumverbindung des N-Brom-isobutyramids und Urethan in Benzol (MAUGUIN, *A. ch.* [8] **22**, 333). — Krystalle (aus Petroläther). F: 40°. Schwer löslich in Wasser, leicht in Petroläther.

N-Isopropyl-carbamidsäureazid $C_4H_8ON_4 = (CH_3)_2CH\cdot NH\cdot CO\cdot N_3$. *B.* Aus Isopropylisocyanat und HN_3 in Äther (OLIVERI-MANDALÀ, NOTO, *G.* **43**, I, 518). — Nadeln (aus Petroläther). F: 44°. Leicht löslich in niedrigsiedenden organischen Lösungsmitteln, schwer in Wasser.

Isopropylisocyanat $C_4H_7ON = (CH_3)_2CH\cdot N:CO$ *(S. 155)*. Zur Bildung durch Zersetzung der Natriumverbindung des N-Brom-isobutyramids vgl. a. MAUGUIN, *A. ch.* [8] **22**, 319.

1-Chlor-2-amino-propan, β-Chlor-isopropylamin $C_3H_8NCl = CH_3\cdot CH(NH_2)\cdot CH_2Cl$. Wurde von GABRIEL, v. HIRSCH (*B.* **29**, 2750) als β-Chlor-propylamin *(Hptw. S. 148)* beschrieben (G., OHLE, *B.* **50**, 815, 816). — Liefert ein Pikrat vom Schmelzpunkt 145—146° (G., O.).

1-Brom-2-amino-propan, β-Brom-isopropylamin $C_3H_8NBr = CH_3\cdot CH(NH_2)\cdot CH_2Br$. *B.* Beim Verdunsten von Methyl-äthylenimin $\begin{matrix}CH_3\cdot CH\\ \cdot\\ CH_2\end{matrix}\!\!>NH$ (Syst. No. 3036) mit Bromwasserstoffsäure (GABRIEL, v. HIRSCH, *B.* **29**, 2750; G., OHLE, *B.* **50**, 816). Beim Erhitzen von β-Oxy-isopropylamin mit rauchender Bromwasserstoffsäure im Rohr auf 100° (G., *B.* **49**, 2123). — Das Pikrat gibt mit Natronlauge bei 50° Methyl-äthylenimin (G., O.; vgl. a. G., v. H.). Das bromwasserstoffsaure Salz gibt mit KSCN in Wasser auf dem Wasserbade bromwasserstoffsaures 2-Amino-4-methyl-thiazolin (G., O., *B.* **50**, 813). Liefert mit Schwefelkohlenstoff und n-Natronlauge 2-Mercapto-4-methyl-thiazolin (G., O.). — Das Pikrat schmilzt bei 147—148° (G., O.).

1-Jod-2-amino-propan, β-Jod-isopropylamin $C_3H_8NI = CH_3\cdot CH(NH_2)\cdot CH_2I$. Wurde von GABRIEL, v. HIRSCH (*B.* **29**, 2750) als β-Jod-propylamin *(Hptw. S. 152)* beschrieben (G., OHLE, *B.* **50**, 816).

4. Amine $C_4H_{11}N$.

1. ***1-Amino-butan, Butylamin*** $C_4H_{11}N = CH_3\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot NH_2$ *(S. 156)*. *B.* Aus Buttersäurenitril durch Reduktion mit Natrium und Alkohol bei 50—60° (RAKSHIT, *Am. Soc.* **35**, 445). — *Darst.* Man sättigt 3 l 90%igen Alkohol mit NH_3 und versetzt im Laufe von 5 Tagen mit 200 g Butylbromid; Ausbeute 68,5% der Theorie (WERNER, *Soc.* **115**, 1013). — Trennung des Butylamins vom Dibutylamin und Tributylamin durch stufenweises Versetzen des Bromidgemisches mit Natronlauge und Zerlegung der hierbei gewonnenen Aminfraktionen durch partielle Neutralisation mit Salzsäure: W. — E: —50,5° (TIMMERMANS, MATTAAR, *Bl. Soc. chim. Belg.* **30**, 217; *C.* **1921** III, 1266). D_4^0: 0,764; D_4^{25}: 0,739; D_4^{40}: 0,727 (JAEGER, *Z. anorg. Ch.* **101**, 91). Viscosität bei 25°: 0,00681 g/cm sec (MUSSELL, THOLE, DUNSTAN, *Soc.* **101**, 1011). Oberflächenspannung zwischen —21° (26,1) und +70,8° (17,4 dyn/cm): J. — Physiologische Wirkung: BARGER, DALE, *C.* **1911** I, 28.

$C_4H_{11}N + HNO_2$. Grünlichgelbe Flüssigkeit (RÂY, RAKSHIT, *Soc.* **101**, 142). Elektrische Leitfähigkeit in Wasser bei 20° und 31,7°: R., R.; RÂY, DHAR, *Soc.* **103**, 14. — $C_4H_{11}N + HBr + AuBr_3$. Rubinrote Prismen (aus HBr-haltigem Alkohol) (GUTBIER, HUBER, *Z. anorg. Ch.* **85**, 370). — $C_4H_{11}N + HI + AuI_3$. Schwarzer krystalliner Niederschlag (GUPTA, *Am. Soc.* **36**, 749). Schwer löslich in Wasser mit schwach roter Farbe. — $2C_4H_{11}N + 2HCl + PbCl_4$. Gelbes Krystallpulver (GUTB., WISSMÜLLER, *J. pr.* [2] **90**, 504). Sehr wenig löslich in Salzsäure. — $2C_4H_{11}N + 2HBr + SeBr_4$. Orangerote Blättchen (GUTB., GRÜNEWALD, *J. pr.* [2] **85**, 329). — $2C_4H_{11}N + 2HCl + TeCl_4$. Gelbe Nadeln (aus verd. Salzsäure) (GUTB., FLURY, *J. pr.* [2] **83**, 158). Ziemlich leicht löslich in verd. Salzsäure. Stark hygroskopisch. — $2C_4H_{11}N + 2HBr + TeBr_4$. Orangerote tetragonale Nadeln (aus verd. Bromwasserstoffsäure) (GUTB., FL., *J. pr.* [2] **83**, 163). — $[CrCl(C_4H_{11}N)_5]Cl_2$. Violette Masse (MANDAL, *B.* **52**, 1495). Löslich in Alkohol, unlöslich in Äther; die Lösungen sind tiefviolett gefärbt. Wird durch Wasser zersetzt. — $[CrCl_2(C_4H_{11}N)_4]Cl$. Grüne Prismen (M., *B.* **52**, 1500). Ziemlich schwer löslich in Alkohol. Wird durch Wasser zersetzt. — $2C_4H_{11}N + 2HCl + RuCl_3$. Schwarze Kryställchen (aus verd. Salzsäure) (GUTBIER, KRAUSS, *J. pr.* [2] **91**, 110). — $2C_4H_{11}N + 2HCl + RuCl_4$. Dunkelgrünlichbraune Nadeln (GUTBIER, *B.* **44**, 307). — $2C_4H_{11}N + 2HBr + RuBr_4$. Tief blauschwarze Nadeln (GUTBIER, *B.* **44**, 307). — $2C_4H_{11}N + PdCl_2$. Hellgelbes Krystallpulver (GUTBIER, FELLNER, *Z. anorg. Ch.* **95**, 160). — $2C_4H_{11}N + 2HCl + PdCl_2$. Dunkelrotbraune Blättchen (G., F., *Z. anorg. Ch.* **95**, 137). — $4C_4H_{11}N + 2PdCl_2 = Pd(C_4H_{11}N)_4Cl_2 + PdCl_2$. Rosenrote Nadeln (G., F., *Z. anorg. Ch.* **95**, 159). — $2C_4H_{11}N + PdBr_2$. Gelbes Krystallpulver (G., F., *Z. anorg. Ch.* **95**, 164). — $2C_4H_{11}N + 2HBr + PdBr_2$. Rotbraüne Blättchen (G., F., *Z. anorg. Ch.* **95**, 150). — $4C_4H_{11}N + 2PdBr_2 = Pd(C_4H_{11}N)_4Br_2 + PdBr_2$. Rosenrote Nadeln (G., F., *Z. anorg. Ch.* **95**, 160). — $2C_4H_{11}N + PdI_2$. Bräunlichgelbes Krystallpulver (G., F., *Z. anorg. Ch.* **95**, 166). — $2C_4H_{11}N + 2HCl + PdCl_4$. Bräunlichrote Blättchen (G., F., *Z. anorg. Ch.* **95**, 148). — $2C_4H_{11}N + 2HBr + PdBr_4$. Schwarze Nadeln

(G., F., *Z. anorg. Ch.* **95**, 157). — $2C_4H_{11}N + 2HCl + OsCl_4$. Rote monokline Krystalle (G., *B.* **48**, 3238). Leicht löslich in Wasser, Alkohol und verd. Salzsäure. — $2C_4H_{11}N + 2HBr + OsBr_4$. Schwarzbraune Blättchen (G., MEHLER, *Z. anorg. Ch.* **89**, 320).

Neutrales l-Malat. α_D^{15}: —2° 46′ (in Wasser; c = 22,4; l = 2) (MINGUIN, *A. ch.* [8] **25**, 152). — Saures l-Malat. α_D^{15}: —1° 42′ (in Wasser; c = 16,6; l = 2) (M.). — Neutrales d-Tartrat. $2C_4H_{11}N + C_4H_6O_6$. Cremefarbige Prismen. F: 70—75°. Zerfließlich (HILDITCH, *Soc.* **99**, 228, 236). $[\alpha]_D^{20}$: +17,86° (in Wasser; c = 5) (H.); α_D^{15}: +4° 32′ (in Wasser; c = 11,8; l = 2) (M., *A. ch.* [8] **25**, 147). — Saures d-Tartrat. α_D^{15}: +3° 4′ (in Wasser; c = 8,9; l = 2) (M.).

Dimethylbutylamin $C_6H_{15}N = CH_3\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot N(CH_3)_2$. *B.* Beim Erhitzen von Butyljodid mit Dimethylamin in Alkohol im Rohr auf 100° (CLARKE, *Soc.* **103**, 1696). Aus Trimethylbutylammoniumhydroxyd beim Erhitzen (v. BRAUN, *A.* **382**, 17). — Farblose Flüssigkeit. Kp_{761}: 95° (CL.). Mit Wasser mischbar (CL.), schwer löslich in Wasser (v. BR.). — Geschwindigkeit der Reaktion mit Bromessigsäureäthylester in Alkohol bei 0°: CL., *Soc.* **103**, 1693. — Liefert ein Pikrat vom Schmelzpunkt: 96° (CL.), 98° (v. BR.). — $2C_6H_{15}N + 2HCl + PtCl_4$. Rotgelbe Blättchen. F: 110° (v. BR.).

Trimethylbutylammoniumhydroxyd $C_7H_{19}ON = CH_3\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot N(CH_3)_3\cdot OH$. *B.* Das Jodid entsteht aus Butylamin, 3 Mol CH_3I und 3 Mol Alkali in Methanol (v. BRAUN, *A.* **382**, 16). — Die freie Base stellt einen zähen Sirup dar und zerfällt beim Erhitzen unter Bildung von α-Butylen, Dimethylbutylamin und Trimethylamin (v. BR.). — $C_7H_{18}N\cdot I$. F: 230° (Zers.). Leicht löslich in Alkohol und heißem Chloroform (v. BR.). — $C_7H_{18}N\cdot ClO_4$. Rhombische Platten (HOFMANN, HÖBOLD, QUOOS, *A.* **386**, 312). F: ca. 186°. 100 g Wasser lösen bei 15° 3,75 g. — $2C_7H_{18}N\cdot Cl + SnCl_4$. Existiert in zwei Modifikationen: 1. Regulär, dyakisdodekaedrisch. D^{17}: 1,531. 2. Regulär, hexakistetraedrisch (RIES, *Z. Kr.* **49**, 538). — $2C_7H_{18}N\cdot Cl + PtCl_4$. Zersetzungspunkt ca. 259° (R., *Z. Kr.* **49**, 537). Existiert in zwei Modifikationen: 1. Regulär, dyakisdodekaedrisch. 2. Regulär, hexakistetraedrisch, stabil oberhalb 50—70° (R.).

Triäthylbutylammoniumhydroxyd $C_{10}H_{25}ON = CH_3\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot N(C_2H_5)_3\cdot OH$. *B.* Das Jodid entsteht beim Erhitzen von Triäthylamin mit Butyljodid im Rohr auf 131° (RIES, *Z. Kr.* **49**, 557). — $2C_{10}H_{24}N\cdot Cl + SnCl_4$. Existiert in drei Modifikationen: 1. Pseudosymmetrisch(-tetraedrisch-pentagondodekaedrisch); D^{14}: 1,428. 2. Regulär, tetraedrisch-pentagondodekaedrisch; D^{16}: 1,40. 3. Regulär, dyakisdodekaedrisch; D^{16}: 1,416 (RIES, *Z. Kr.* **49**, 558). — $2C_{10}H_{24}N\cdot Br + SnBr_4$. Krystalle; D^{17}: 1,850 (R., *Z. Kr.* **49**, 558). — $2C_{10}H_{24}N\cdot Cl + PtCl_4$. F: 220° (R., *Z. Kr.* **49**, 557). Existiert in zwei Modifikationen: 1. Regulär; tetraedrisch-pentagondodekaedrisch; D^{15}: 1,629. 2. Regulär, dyakisdodekaedrisch; D^{17}: 1,647 (R.). — $2C_{10}H_{24}N\cdot Br + PtBr_4$. Existiert in drei Modifikationen: 1. Regulär, tetraedrisch-pentagondodekaedrisch; D^{17}: 2,10. 2. Regulär, dyakisdodekaedrisch. 3. Doppelbrechende Krystalle (R., *Z. Kr.* **49**, 558).

Tripropylbutylammoniumhydroxyd $C_{13}H_{31}ON = CH_3\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot N(CH_2\cdot CH_2\cdot CH_3)_3\cdot OH$. *B.* Das Jodid entsteht aus Propylamin und Butyljodid im Rohr bei 155° (RIES, *Z. Kr.* **49**, 573). — $2C_{13}H_{30}N\cdot Cl + SnCl_4$. Existiert in zwei Modifikationen: 1. Monoklin prismatisch; D^{16}: 1,362. 2. Regulär (R., *Z. Kr.* **49**, 574). — $2C_{13}H_{30}N\cdot Cl + PtCl_4$. Existiert in einer regulären, einer pseudotetragonalen und einer tetragonalen Modifikation (R., *Z. Kr.* **49**, 573).

Dibutylamin $C_8H_{19}N = (CH_3\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2)_2NH$ *(S. 157)*. *Darst.* Man leitet in 4 l 90%igen Alkohol 500 g NH_3 ein und versetzt im Laufe von 2 Wochen mit 1000 g Butylbromid; Trennung von gleichzeitig entstehendem Butylamin und Tributylamin s. bei Butylamin S. 370; Ausbeute ca. 41% der Theorie (WERNER, *Soc.* **115**, 1011). — Beim Leiten der Dämpfe über fein verteiltes Nickel bei 360—380° entstehen Butyronitril, Butylen und Wasserstoff (MAILHE, *C. r.* **166**, 997; *A. ch.* [9] **13**, 193).

Tributylamin $C_{12}H_{27}N = (CH_3\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2)_3N$ *(S. 157)*. Trennung von Butylamin und Dibutylamin s. bei Butylamin S. 370. — Beim Leiten der Dämpfe über fein verteiles Nickel bei 360—380° entstehen Butyronitril neben Butylen und Wasserstoff (MAILHE, *C. r.* **166**, 997; *A. ch.* [9] **13**, 193).

Butyl-carbamidsäureäthylester, N-Butyl-urethan $C_7H_{15}O_2N = CH_3\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot NH\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ *(S. 158)*. Kp_{770}: 208—211° (unkorr.) (NIRDLINGER, ACREE, *Am.* **43**, 380); $Kp_{765,5}$: 202—203° (WERNER, *Soc.* **115**, 1013).

N-Butyl-harnstoff $C_5H_{12}ON_2 = CH_3\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Beim Eindampfen einer wäßr. Lösung von Butylaminhydrochlorid und Kaliumcyanat bei 100° (WERNER, *Soc.* **115**, 1101 Anm.). — Krystalle. F: 86°. Leicht löslich in Alkohol und Wasser. — Bei Einw. von HNO_2 entsteht hauptsächlich N-Nitroso-N-butyl-harnstoff.

Dibutyl-carbamidsäurechlorid $C_9H_{18}ONCl = (CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2)_2N \cdot COCl$. *B.* Aus Dibutylamin und Phosgen in Benzol (WERNER, *Soc.* **115**, 1013). — Farbloses Öl. Kp_{755}: 242° bis 243°. Färbt sich an der Luft rosa.

N.N-Dibutyl-harnstoff $C_9H_{20}ON_2 = (CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2)_2N \cdot CO \cdot NH_2$. *B.* Aus Dibutylaminhydrochlorid und KOCN in Wasser bei 100° (WERNER, *Soc.* **115**, 1014). — Krystalle. F: 149—150°. Sehr hygroskopisch.

N.N.N'-Tributyl-harnstoff $C_{13}H_{28}ON_2 = (CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2)_2N \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3$. *B.* Aus Dibutylcarbamidsäurechlorid und Butylamin in Benzol (WERNER, *Soc.* **115**, 1013). — Farblose Flüssigkeit. Kp_{764}: 238—239°.

Butylisothiocyanat, Butylsenföl $C_5H_9NS = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot N:CS$ *(S. 158)*. $Kp_{734,4}$: 164,5—165,3° (BOLLE, GUYE, *J. Chim. phys.* **3**, 41). Dichte zwischen 11,2° (0,9559) und 108,5° (0,8626) und Oberflächenspannung zwischen 11,2° (31,34) und 108,5° (21,57 dyn/cm): B., G.

N-Nitroso-N-butyl-urethan $C_7H_{14}O_3N_2 = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot N(NO) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Aus N-Butyl-urethan in Äther bei Einw. von Stickoxyden (NIRDLINGER, ACREE, *Am.* **43**, 380). — Flüssigkeit. Im Vakuum nicht unzersetzt destillierbar. Geht bei Einw. von alkoh. Kalilauge in 1-Diazo-butan über.

N-Nitroso-N-butyl-harnstoff $C_5H_{11}O_2N_3 = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot N(NO) \cdot CO \cdot NH_2$. *B.* Aus N-Butyl-harnstoff und $NaNO_2$ in verd. Schwefelsäure (WERNER, *Soc.* **115**, 1101). — Platten. F: 85°. — Gibt mit 70%iger Kalilauge bei 0° 1-Diazo-butan, Butylen und Stickstoff.

4-Chlor-1-amino-butan, δ-Chlor-butylamin $C_4H_{10}NCl = CH_2Cl \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot NH_2$ *(S. 159)*. Kinetik der Umwandlung in salzsaures Pyrrolidin in alkal. Lösung bei 25°: FREUNDLICH, KRESTOWNIKOW, *Ph. Ch.* **76**, 94.

2. ***2-Amino-butan, sek.-Butylamin*** $C_4H_{11}N = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot NH_2$.

a) ***Rechtsdrehende Form, d-sek.-Butylamin*** $C_4H_{11}N = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot NH_2$ *(S. 160)*. *B.* Aus der dl-Form über das l-α-brom-campher-π-sulfonsaure Salz (POPE, READ, *Soc.* **101**, 1704). — l-α-Brom-campher-π-sulfonsaures Salz $C_4H_{11}N + C_{10}H_{15}O_4BrS$. $[\alpha]_D^{20}$: —63,8° (in Wasser; c = 1,5).

N-[d-sek.-Butyl]-thioharnstoff $C_5H_{12}N_2S = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot NH \cdot CS \cdot NH_2$ *(S. 160)*. F: 137° (BLANKSMA, *C.* **1915** I, 261).

d-sek.-Butylisothiocyanat, d-sek.-Butylsenföl $C_5H_9NS = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot N:CS$ *(S. 161)*. *V.* In Cochlearia officinalis, C. danica und Cardamine pratensis (BLANKSMA, *C.* **1915** I, 261; PINKBROEK, PINKHOF, *C.* **1914** II, 933).

b) ***Linksdrehende Form, l-sek.-Butylamin*** $C_4H_{11}N = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot NH_2$ *(S. 161)*. *B.* Aus der dl-Form über das d-α-brom-campher-π-sulfonsaure Salz (POPE, GIBSON, *Soc.* **101**, 1705). — $[\alpha]_D^{20}$: —5,00° (in Wasser; c = 4,7). — $C_4H_{11}N + HCl$. Nadeln (aus Aceton). $[\alpha]_D^{20}$: +0,88° (in Wasser; c = 3,4). — d-α-Brom-campher-π-sulfonsaures Salz. $C_4H_{11}N + C_{10}H_{15}O_4BrS + H_2O$. Nadeln (aus Essigester). F: 104—106°. Sehr leicht löslich in Alkohol und Wasser, weniger löslich in Essigester und Aceton. $[\alpha]_D^{20}$: +63,9° (in Wasser; c = 1,6).

c) ***Inaktive Form, dl-sek.-Butylamin*** $C_4H_{11}N = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot NH_2$ *(S. 161)*. *B.* Durch Reduktion von Methyläthylketoxim in Alkohol mit Natriumamalgam und Essigsäure (POPE, GIBSON, *Soc.* **101**, 1702). Bei Reduktion des Isobutyloxymethyläthyl-ketoxims mit Natriumamalgam in essigsaurer Lösung bei 40°, neben anderen Produkten (BLAISE, PICARD, *A. ch.* [8] **26**, 268). — Kp_{772}: 66—68° (P., G.). — $2C_4H_{11}N + 2HCl + PtCl_4$. Orangegelbe Tafeln (aus Alkohol). F: 228° (Zers.). Ziemlich löslich in Wasser (P., G.).

2-Methylamino-butan, Methyl-dl-sek.-butyl-amin $C_5H_{13}N = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot NH \cdot CH_3$. *B.* Bei der Einw. von Natrium auf ein Gemisch von Methyläthylketon und Methylamin in absol. Alkohol (LÖFFLER, *B.* **43**, 2041). — Kp: 78—79°. D^{15}: 0,740. — $C_5H_{13}N + HCl + AuCl_3$. Gelbe Nadeln. F: 58°. — $2C_5H_{13}N + 2HCl + PtCl_4$. Dunkelorangefarbene Krystalle. F: 151°. — Pikrat. F: 78°.

Oxalsäure-bis-dl-sek.-butylamid, N.N'-Di-dl-sek.-butyl-oxamid $C_{10}H_{20}O_2N_2 = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot NH \cdot CO \cdot CO \cdot NH \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CH_3$. *B.* Aus dl-sek.-Butylamin und Diäthyloxalat (BLAISE, PICARD, *A. ch.* [8] **26**, 270). — Nadeln (aus Alkohol). F: 160° (MAQUENNEscher Block). Leicht löslich in Äther, schwer in Alkohol.

N.N'-Di-dl-sek.-butyl-harnstoff $C_9H_{20}ON_2 = [CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot NH]_2CO$ *(S. 162)*. *B.* Man erhitzt 2 Mol α-Methyl-buttersäureamid mit 1 Mol Brom in 10%iger wäßr. Natronlauge auf dem Wasserbad (PYMAN, *Soc.* **103**, 857). — F: 134—135° (korr.).

3. *1-Amino-2-methyl-propan, Isobutylamin* $C_4H_{11}N = (CH_3)_2CH\cdot CH_2\cdot NH_2$ *(S. 163)*. *B.* In geringer Menge beim Leiten von Isobutylnitrit mit Wasserstoff über Nickelasbest bei 125—130°, neben Isobutylalkohol und NH_3 (NEOGI, CHOWDHURI, *Soc.* **111**, 901); beim Leiten von Isobutylnitrit und Wasserstoff über Nickel bei 320—330° entstehen außer Isobutylamin Isobuttersäurenitril, Isobutyraldehyd, Diisobutylamin und Triisobutylamin (MAILHE, BELLEGARDE, *Bl.* [4] **25**, 590; vgl. auch GAUDION, *A. ch.* [8] **25**, 133). Aus Isobutyljodid und Natrium in flüssigem Ammoniak (CHABLAY, *A. ch.* [9] **1**, 494). — D_4^0: 0,750; D_4^{25}: 0,724; D_4^{50}: 0,698 (JAEGER, *Z. anorg. Ch.* **101**, 91). Viscosität bei 25°: 0,00553 g/cm sec (MUSSELL, THOLE, DUNSTAN, *Soc.* **101**, 1011). Oberflächenspannung zwischen —70° (28,9) und +55,8° (17,7 dyn/cm): J. Magnetische Susceptibilität: PASCAL, *Bl.* [4] **7**, 21, 22; *A. ch.* [8] **19**, 58. Magnetische Rotation einer Lösung in Wasser und in Äthylalkohol: PERKIN, *Soc.* **55**, 695. Einfluß von Isobutylamin auf das optische Drehungsvermögen von Cinchonidinnitrat in Alkohol: RIMBACH, VOLK, *Ph. Ch.* **77**, 401. — Isobutylamin liefert beim Leiten über Nickel bei 320—330° Isobuttersäurenitril und Wasserstoff, neben Diisobutylamin und Triisobutylamin; über Kupfer bei 400—420° entsteht fast ausschließlich Isobuttersäurenitril (MAILHE, DE GODON, *Bl.* [4] **21**, 288; *C.* **1918** I, 819; M., *A. ch.* [9] **13**, 188). Katalytischer Einfluß auf die Bildung von Ameisensäure aus CO und Wasser unter Druck: BREDIG, *Z. El. Ch.* **20**, 490. — Physiologische Wirkung: BARGER, DALE, *C.* **1911** I, 28.

Hydrat des Isobutylamins. *B.* Entsteht in sehr geringer Menge bei Einw. von feuchter Luft auf Isobutylamin in der Kälte (BIDET, *C. r.* **158**, 878). Schmilzt und sublimiert bei 74°. Leicht löslich in Wasser und Äther.

Salze des Isobutylamins. $C_4H_{11}N + HCl$. Sehr hygroskopische Schüppchen (aus Alkohol). F: 177—178° (THOMS, THÜMEN, *B.* **44**, 3723). Bei 25° lösen 100 g Wasser 238,9 g, 100 g Chloroform 11,6 g (PEDDLE, TURNER, *Soc.* **103**, 1205). Geschwindigkeit der Absorption von Wasserdampf aus Luft bei 25°: PE., *Soc.* **105**, 1036. Ebullioskopisches Verhalten in Chloroform: TURNER, *Soc.* **99**, 891; in Wasser, Acetonitril, Alkohol und Isoamylalkohol: T., POLLARD, *Soc.* **105**, 1761. Kryoskopisches Verhalten in Bromoform: T., *Soc.* **101**, 1927; in Phenol, Eisessig, Urethan und p-Toluidin: T., Po. — $C_4H_{11}N + HBr$. Blättchen. F: 138° (DEHN, *Am. Soc.* **34**, 289). — $C_4H_{11}N + HI$. Ebullioskopisches Verhalten in Chloroform: T. — $C_4H_{11}N + HNO_2$. Gelbliche Flüssigkeit. Unbeständig bei gewöhnlicher Temperatur (RÂY, RAKSHIT, *Soc.* **101**, 612). Elektrische Leitfähigkeit in Wasser bei 20°: RÂY, DHAR, *Soc.* **103**, 14. Thermische Zersetzung: R., R. — $C_4H_{11}N + HBr + AuBr_3$. Fast schwarze Krystalle (aus Alkohol) (GUTBIER, HUBER, *Z. anorg. Ch.* **85**, 371). F: 154°. Leicht löslich in Wasser (DEHN, *Am. Soc.* **34**, 289). — $C_4H_{11}N + HBr + HgBr_2$. Platten. F: 164° (D., *Am. Soc.* **34**, 289). — $C_4H_{11}N + Hg(NO_2)_2 + H_2O$. Schmutzigweißes Pulver (RÂY, RAKSHIT, DATTA, *Soc.* **101**, 618). Sehr wenig löslich in Wasser. — $2C_4H_{11}N + 3Hg(NO_2)_2$. Elektrische Leitfähigkeit in Wasser bei 30°: RÂY, DHAR, DE, *Soc.* **101**, 1554. — $C_4H_9\cdot NH\cdot HgCl$. *B.* Aus Isobutylamin und $HgCl_2$ in Wasser (RÂY, DHAR, *Soc.* **103**, 5). Elektrische Leitfähigkeit in Wasser bei 30°: R., DH. — $2C_4H_{11}N + 2HBr + SeBr_4$. Rote Tafeln (GUTBIER, GRÜNEWALD, *J. pr.* [2] **85**, 329). — $2C_4H_{11}N + 2HCl + TeCl_4$. Hygroskopische gelbe Nadeln (aus verd. Salzsäure) (G., FLURY, *J. pr.* [2] **83**, 158). Ziemlich leicht löslich in verd. Salzsäure. — $2C_4H_{11}N + 2HBr + TeBr_4$. Orangerote Tafeln (aus verd. Bromwasserstoffsäure) (G., FL., *J. pr.* [2] **83**, 163). — $2C_4H_{11}N + 2HCl + RuCl_3$. Rötlichbraune Krystalle (aus verd. Salzsäure) (G., KRAUSS, *J. pr.* [2] **91**, 110). — $2C_4H_{11}N + 2HCl + OsCl_4$. Dunkelbraunrote Krystalle; rhombisch oder monoklin (G., *B.* **43**, 3238). Leicht löslich in Wasser, Alkohol und verd. Salzsäure. — $2C_4H_{11}N + 2HBr + OsBr_4$. Rotviolette Blättchen (G., MEHLER, *Z. anorg. Ch.* **89**, 320). — $2C_4H_{11}N + 2HCl + PtCl_4$. Goldgelbe Krystalle (aus Alkohol). Beginnt bei 224—225° sich zu zersetzen; F: ca. 230—232° (starke Zersetzung) (THOMS, THÜMEN, *B.* **44**, 3723).

Methylisobutylamin $C_5H_{13}N = (CH_3)_2CH\cdot CH_2\cdot NH\cdot CH_3$ *(S. 164)*. *B.* Man erhitzt Benzal-isobutylamin mit Methyljodid in Benzol unter Ausschluß von Luft und Wasser auf 100° und zerlegt das Reaktionsprodukt durch Überleiten von Wasserdampf in jodwasserstoffsaures Methylisobutylamin und Benzaldehyd (DECKER, BECKER, *A.* **395**, 373). — $C_5H_{13}N + HCl$. Nadeln (aus Benzol). F: 179—181°. Sehr leicht löslich in Alkohol, Chloroform und Wasser, sehr wenig in siedendem Benzol; unlöslich in Äther. — $2C_5H_{13}N + 2HCl + PtCl_4$. F: 196—197° (D., B.), 191—192° (WENZEL, *M.* **38**, 273). Leicht löslich in Alkohol und Wasser, unlöslich in Äther (D., B.).

Trimethylisobutylammoniumhydroxyd $C_7H_{19}ON = (CH_3)_2CH\cdot CH_2\cdot N(CH_3)_3\cdot OH$ *(S. 164)*. $2C_7H_{18}N\cdot Cl + PtCl_4$. F: 220° (RIES, *Z. Kr.* **49**, 538). Existiert in vier Modifikationen: 1. Pseudosymmetrisch(-dyakisdodekaedrisch). D^{17}: 1,751. 2. Triklin (?). Stabil zwischen 20° und 50—60°. D^{18}: 1,692. 3. Regulär, dyakisdodekaedrisch. 4. Regulär, hexakistetraedrisch. Stabil von 167° an aufwärts (R.).

Äthylisobutylamin $C_6H_{15}N = (CH_3)_2CH\cdot CH_2\cdot NH\cdot C_2H_5$ *(S. 164)*. *B.* Durch Erhitzen von p-Toluolsulfonsäure-äthylisobutylamid mit konz. Salzsäure unter Druck (WEDEKIND, *B.* **45**, 2941 Anm. 3).

Triäthylisobutylammoniumhydroxyd $C_{10}H_{25}ON = (CH_3)_2CH\cdot CH_2\cdot N(C_2H_5)_3\cdot OH$. — $2C_{10}H_{24}N\cdot Cl + SnCl_4$. Regulär, tetraedrisch-pentagondodekaedrisch (aus sehr verd. Salzsäure bei Zimmertemperatur); D^{15}: 1,423 (RIES, *Z. Kr.* **49**, 560). — $2C_{10}H_{24}N\cdot Cl + PtCl_4$. F: 215° (R., *Z. Kr.* **49**, 559). Existiert in drei Modifikationen: 1. Pseudotetraedrisch-pentagondodekaedrisch. 2. Regulär, tetraedrisch-pentagondodekaedrisch. D^{18}: 1,628. 3. Monoklin-prismatisch. D: 1,602 (R.).

Propylisobutylamin $C_7H_{17}N = (CH_3)_2CH\cdot CH_2\cdot NH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_3$ *(S. 165)*. *B.* Durch Erhitzen von α-Isobutylamino-buttersäure im HCl-Strom auf 180—200° (NIVIÈRE, *C. r.* **152**, 1674). Zur Bildung nach MARCKWALD (*B.* **32**, 3509) durch Spaltung von p-Toluolsulfonsäure-propylisobutylamid mit Chlorsulfonsäure vgl. POPE, READ, *Soc.* **101**, 522. — Kp: 122° bis 124° (P., R.).

Dimethylpropylisobutylammoniumhydroxyd $C_9H_{23}ON = (CH_3)_2CH\cdot CH_2\cdot N(CH_3)_2(CH_2\cdot CH_2\cdot CH_3)\cdot OH$. *B.* Das Jodid entsteht aus Äthylpropylisobutylamin und CH_3I in Äther (POPE, READ, *Soc.* **101**, 528). — $C_9H_{22}N\cdot I$. Nadeln (aus Alkohol + Äther). F: ca. 170° (Zers.). Sehr leicht löslich in Wasser, Alkohol und Chloroform, unlöslich in Äther. — $2C_9H_{22}N\cdot Cl + PtCl_4$. Orangefarbige Schuppen (aus Alkohol). Schwer löslich in Alkohol und siedendem Wasser.

Äthylpropylisobutylamin $C_9H_{21}N = (CH_3)_2CH\cdot CH_2\cdot N(C_2H_5)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_3$ *(S. 165)*. Über die Verbindung von LE BEL (*C. r.* **129**, 549) vgl. POPE, READ, *Soc.* **101**, 525. — *B.* Aus Propylisobutylamin bei 6-stdg. Erhitzen mit C_2H_5I und alkoh. Kalilauge auf dem Wasserbad (P., R., *Soc.* **101**, 523). Aus Äthylisobutylamin und Propyljodid in Gegenwart von KOH (WEDEKIND, *B.* **45**, 2941). — Kp: 142—147° (P., R.), 145—146° (W.). — Bei Einw. von CH_3I ohne Lösungsmittel entsteht bei Zimmertemperatur Methyläthylpropylisobutylammoniumjodid, in äther. Lösung hingegen entsteht Dimethylpropylisobutylammoniumjodid (P., R.). — $2C_9H_{21}N + 2HCl + PtCl_4$. Orangefarbene Nadeln (aus Alkohol). F: 204—207° (Zers.) (P., R.).

Methyläthylpropylisobutylammoniumhydroxyd $C_{10}H_{25}ON = (CH_3)_2CH\cdot CH_2\cdot N(CH_3)(C_2H_5)(CH_2\cdot CH_2\cdot CH_3)\cdot OH$ *(S. 165)*. *B.* Bei der Einw. von CH_3I auf Äthylpropylisobutylamin (vgl. LE BEL, *C. r.* **112**, 725; **129**, 549; *B.* **33**, 1003) entsteht nur ein Jodid (POPE, READ, *Soc.* **101**, 523; WEDEKIND, *B.* **45**, 2941), das identisch ist mit dem von MARCKWALD, v. DROSTE-HUELSHOFF (*B.* **32**, 563) durch Erhitzen von Methyläthylisobutylamin mit Propyljodid im Rohr auf 100° erhaltenen Jodid. — Die optische Spaltung gelang weder MARCKWALD, v. DROSTE-HUELSHOFF mit Pilzkulturen, noch POPE, READ mit d-Campher-β-sulfonsäure oder d-α-Brom-campher-π-sulfonsäure, noch WEDEKIND mit d-Campher-β-sulfonsäure. — $C_{10}H_{24}N\cdot I$. Krystalle (aus Aceton). F: 195° (P., R.), 197° (W.). Sehr leicht löslich in Wasser, Chloroform und Alkohol, unlöslich in Äther. — $C_{10}H_{24}N\cdot Cl + AuCl_3$. Gelbe Schuppen (aus Alkohol). F: 101° (P., R.). — $2C_{10}H_{24}N\cdot Cl + PtCl_4$. Gelbe Krystalle (aus Alkohol). F: 241° (Zers.) (P., R.), 212—213° (bei sehr vorsichtigem langsamem Erhitzen) (RIES, *Z. Kr.* **49**, 560). Existiert in fünf Modifikationen: 1. Pseudosymmetrisch-(tetraedrisch-pentagondodekaedrisch), stabil unterhalb 29°. D: 1,637. 2. Regulär, tetraedrisch-pentagondodekaedrisch, stabil oberhalb 29°. 3. Regulär, dyakisdodekaedrisch. 4. Pseudosymmetrisch-(-hexakistetraedrisch). 5. Regulär, hexakistetraedrisch, stabil von 173° aufwärts (R.). — d-Campher-β-sulfonsaures Salz. $C_{10}H_{24}N\cdot C_{10}H_{15}O_4S$. Nadeln (aus Essigester und Alkohol). F: 224—225° (P., R.), 223° (W.). $[\alpha]_D$: +14,55° (in Essigester; c = 12,0) (W.). — α-Brom-d-campher-π-sulfonsaures Salz. $C_{10}H_{24}N\cdot C_{10}H_{14}O_4BrS$. Krystalle (aus Essigester). F: 182° (P., R.). Leicht löslich in Aceton, Benzol und Chloroform. $[\alpha]_D^{17}$: +59,2° (in Wasser; c = 0,6).

Diisobutylamin $C_8H_{19}N = [(CH_3)_2CH\cdot CH_2]_2NH$ *(S. 166)*. D_4^{25}: 0,751 (MUSSELL, THOLE, DUNSTAN, *Soc.* **101**, 1011); D_4^0: 0,763; D_4^{25}: 0,741; D_4^{50}: 0,720 (JAEGER, *Z. anorg. Ch.* **101**, 91). Viscosität bei 25°: 0,00687 g/cm sec (M., TH., D.). Oberflächenspannung zwischen —72° (29,9 dyn/cm) und +125° (12,5 dyn/cm): J. Magnetische Susceptibilität: PASCAL, *Bl.* [4] **7**, 21, 22; *A. ch.* [8] **19**, 58. Einfluß auf das optische Drehungsvermögen von Cinchonidinnitrat in Alkohol: RIMBACH, VOLK, *Ph. Ch.* **77**, 401. Einfluß auf die optische Drehung und Löslichkeit der d-Camphocarbonsäure in m-Xylol und auf ihre Zersetzungsgeschwindigkeit in o-Nitro-toluol, m-Xylol und Acetophenon: BREDIG, *Z. El. Ch.* **24**, 293.

$C_8H_{19}N + CH(NO_2)_3$. Krystalle (aus verd. Alkohol). Zersetzt sich bei 121—123° (E. SCHMIDT, *B.* **52**, 411).

Salze des Diisobutylamins. $C_8H_{19}N + HBr$. Blättchen. F: 313° (DEHN, *Am. Soc.* **34**, 289). — $C_8H_{19}N + HBr + AuBr_3$. Zinnoberrote, bläulich glänzende Krystalle (aus Alkohol) (GUTBIER, HUBER, *Z. anorg. Ch.* **85**, 371). F: 245 (DEHN, *Am. Soc.* **34**, 289). — $C_8H_{19}N + HBr + HgBr_2$. Blättchen. F: 60° (D.). — $2C_8H_{19}N + 2HCl + PbCl_4$. Gelbes Krystallpulver (G., WISSMÜLLER, *J. pr.* [2] **90**, 504). Zersetzt sich ziemlich schnell. — $2C_8H_{19}N + 2HBr + SeBr_4$. Rotbraune Krystalle (G., ENGEROFF, *Z. anorg. Ch.* **89**, 311). Wird durch Wasser, wäßr. Bromwasserstoffsäure oder Alkohol zersetzt. — $2C_8H_{19}N + 2HCl + TeCl_4$. Gelbgrüne

Krystalle (G., FLURY, *Z. anorg. Ch.* **86**, 173). Zerfließt an der Luft. — $2C_8H_{19}N + 2HBr + TeBr_4$. Orangefarbene rhombische Prismen (G., FL., *Z. anorg. Ch.* **86**, 181). — $2C_8H_{19}N + 2HCl + RuCl_3$. Dunkelrote Krystalle (aus verd. Salzsäure) (G., KRAUSS, *J. pr.* [2] **91**, 111). — $2C_8H_{19}N + 2HCl + RuCl_4$. Schwarze Krystalle (G., KR., *J. pr.* [2] **91**, 114). — $2C_8H_{19}N + PdCl_2$. Hellgelbes Krystallpulver (G., FELLNER, *Z. anorg. Ch.* **95**, 160). — $2C_8H_{19}N + 2HCl + PdCl_2$. Pleochroitische (von rosa zu gelb) trikline Krystalle (G., F., *Z. anorg. Ch.* **95**, 137). — $C_8H_{19}N + HCl + PdCl_2$. Dunkelbraune monokline (?) Krystalle (G., F., *Z. anorg. Ch.* **95**, 172). — $2C_8H_{19}N + PdBr_2$. Dunkelgelbe Krystalle (G., F., *Z. anorg. Ch.* **95**, 164). — $2C_8H_{19}N + 2HBr + PdBr_2$. Braunrote Blättchen (G., F., *Z. anorg. Ch.* **95**, 150). — $2C_8H_{19}N + 2HCl + PdCl_4$. Rotbraune Blättchen (G., F., *Z. anorg. Ch.* **95**, 148). — $2C_8H_{19}N + 2HBr + PdBr_4$. Tiefschwarzblaue und dunkelgrüne Krystalle (G., F., *Z. anorg. Ch.* **95**, 157). — $2C_8H_{19}N + 2HCl + OsCl_4$. Rote, schwach pleochroitische Krystalle (aus verd. Salzsäure) (G., MEHLER, *Z. anorg. Ch.* **89**, 335). — $2C_8H_{19}N + 2HBr + OsBr_4$. Fast schwarze monokline Krystalle (G., M., *Z. anorg. Ch.* **89**, 320). — $2C_8H_{19}N + 2HBr + PtBr_4$. Tiefrote Prismen (aus HBr enthaltendem Alkohol) (G., RAUSCH, *J. pr.* [2] **88**, 414).

Triisobutylamin $C_{12}H_{27}N = [(CH_3)_2CH\cdot CH_2]_3N$ *(S. 166)*. F: —24°; D_4^0: 0,782; D_4^{25}: 0,764; D_4^{50}: 0,745; Oberflächenspannung zwischen —21° (24,5 dyn/cm) und +185° (11,0 dyn/cm): JAEGER, *Z. anorg. Ch.* **101**, 92. — Magnetische Susceptibilität: PASCAL, *Bl.* [4] **7**, 21, 22; *A. ch.* [8] **19**, 58. Elektrische Leitfähigkeit in Acetophenon bei Zimmertemperatur: CREIGHTON, *Ph. Ch.* **81**, 567. Einfluß auf das optische Drehungsvermögen von Cinchonidinnitrat in Alkohol: RIMBACH, VOLK, *Ph. Ch.* **77**, 401; von d-Camphocarbonsäure in m-Xylol: BREDIG, *Z. El. Ch.* **24**, 293. Triisobutylamin beschleunigt die Zersetzungsgeschwindigkeit der d-Camphocarbonsäure in o-Nitro-toluol, m-Xylol und Acetophenon (BR.) und der 3-Brom-campher-carbonsäure-(3) in Acetophenon (CR., *Ph. Ch.* **81**, 552).

$C_{12}H_{27}N + HBr + AuBr_3$. Ziegelrote Krystalle (GUTBIER, HUBER, *Z. anorg. Ch.* **85**, 371). — $2C_{12}H_{27}N + 2HCl + PbCl_4$. Gelbe Nadeln; zersetzt sich beim Aufbewahren (G., WISSMÜLLER, *J. pr.* [2] **90**, 504). — $2C_{12}H_{27}N + 2HCl + TeCl_4$. Gelbe tetragonale Pyramiden (G., FLURY, *Z. anorg. Ch.* **86**, 173). — $2C_{12}H_{27}N + 2HBr + TeBr_4$. Orangefarbige rhombische(?) Nadeln und Plättchen (G., FL., *Z. anorg. Ch.* **86**, 181). — $3C_{12}H_{27}N + H_3PO_4 + 12WO_3$. Krystallpulver. Sehr leicht löslich in Aceton, schwer in Methanol, unlöslich in Wasser und Alkohol (DRUMMOND, *Bio. J.* **12**, 15). — $2C_{12}H_{27}N + 2HCl + RuCl_3$. Schwarze Krystalle (aus verd. Salzsäure) (G., KRAUSS, *J. pr.* [2] **91**, 111). — $2C_{12}H_{27}N + 2HCl + RuCl_4$. Schwarze Krystalle (G., KR., *J. pr.* [2] **91**, 114). — $C_{12}H_{27}N + HCl + PdCl_2$. Pleochroitische (gelb und braun) monokline (?) Blättchen (G., FELLNER, *Z. anorg. Ch.* **95**, 173). — $2C_{12}H_{27}N + 2HBr + PdBr_2$. Bronzefarbene, leicht zersetzliche Blättchen (G., F., *Z. anorg. Ch.* **95**, 151). — $2C_{12}H_{27}N + 2HCl + PdCl_4$. Rotbraune Blättchen; ziemlich unbeständig (G., F., *Z. anorg. Ch.* **95**, 148). — $2C_{12}H_{27}N + 2HBr + PdBr_4$. Schwarzgrüne Nädelchen; ziemlich unbeständig (G., F., *Z. anorg. Ch.* **95**, 157). — $2C_{12}H_{27}N + 2HCl + OsCl_4$. Trikline rote Krystalle (G., MEHLER, *Z. anorg. Ch.* **89**, 335). — $2C_{12}H_{27}N + 2HBr + OsBr_4$. Rote Nadeln (G., M., *Z. anorg. Ch.* **89**, 320). — $2C_{12}H_{27}N + 2HCl + IrCl_4$. Rubinrote Krystalle (G., OTTENSTEIN, *Z. anorg. Ch.* **89**, 347). — $2C_{12}H_{27}N + 2HBr + PtBr_4$. Rote, sehr wenig lösliche Krystalle (G., RAUSCH, *J. pr.* [2] **88**, 414).

Methyltriisobutylammoniumhydroxyd $C_{13}H_{31}ON = [(CH_3)_2CH\cdot CH_2]_3N(CH_3)\cdot OH$. — $2C_{13}H_{30}N\cdot Br + SnBr_4$. Existiert in zwei Modifikationen: 1. Monoklin-prismatisch. 2. Regulär, dyakisdodekaedrisch (RIES, *Z. Kr.* **49**, 576). — $2C_{13}H_{30}N\cdot Cl + PtCl_4$. F: 174° (RIES, *Z. Kr.* **49**, 574). Existiert in drei Modifikationen: 1. Rhombisch (?) (pseudotetragonal). D^{18}: 1,696. 2. Monoklin-prismatisch. D^{18}: 1,642. 3. Regulär, dyakisdodekaedrisch; stabil bei gewöhnlicher und höherer Temperatur (R.).

Äthyltriisobutylammoniumhydroxyd $C_{14}H_{33}ON = [(CH_3)_2CH\cdot CH_2]_3N(C_2H_5)\cdot OH$. — $2C_{14}H_{32}N\cdot Cl + SnCl_4$. Existiert in zwei Modifikationen: 1. Regulär, dyakisdodekaedrisch. D^{16}: 1,327. 2. Pseudotetragonal. D^{17}: 1,308 (RIES, *Z. Kr.* **49**, 578). — $2C_{14}H_{32}N\cdot Br + SnBr_4$. Existiert in drei Modifikationen: 1. Ditetragonal, bipyramidal. D^{18}: 1,855. 2. Regulär, dyakisdodekaedrisch. D: 1,70. 3. Pseudotetragonal (R., *Z. Kr.* **49**, 579). — $2C_{14}H_{32}N\cdot Cl + PtCl_4$. F: 170°. Pseudotetragonal. D^{17}: 1,562. Beim Erhitzen auf 36—37° bildet sich eine tetragonale Modifikation (RIES, *Z. Kr.* **49**, 577).

Propyltriisobutylammoniumhydroxyd $C_{15}H_{35}ON = [(CH_3)_2CH\cdot CH_2]_3N(CH_2\cdot CH_2\cdot CH_3)\cdot OH$. — $2C_{15}H_{34}N\cdot Cl + SnCl_4$. Existiert in drei Modifikationen: 1. Regulär. D^{19}: 1,322. 2. Pseudotetragonal. 3. Tetragonal (RIES, *Z. Kr.* **49**, 581). — $2C_{15}H_{34}N\cdot Cl + PtCl_4$. F: 168° (RIES, *Z. Kr.* **49**, 580). Existiert in drei Modifikationen: 1. Regulär. Stabil unterhalb 12—17°. D^{16}: 1,509. 2. Pseudotetragonal. 3. Tetragonal.

Tetraisobutylammoniumhydroxyd $C_{16}H_{37}ON = [(CH_3)_2CH\cdot CH_2]_4N\cdot OH$. — $2C_{16}H_{36}N\cdot Cl + PtCl_4$. F: 162° (RIES, *Z. Kr.* **49**, 582). Existiert in zwei Modifikationen: 1. Monoklin-prismatisch. 2. Rhombisch oder monoklin, ist stabil bei ca. 20°.

Äthyliden-isobutylamin $C_6H_{13}N = (CH_3)_2CH\cdot CH_2\cdot N:CH\cdot CH_3$ *(S. 167)*. D_4^{20}: 0,7512. n_D^{20}: 1,4165 (DELÉPINE, *A. ch.* [8] 25, 559).

Isobutyliden-isobutylamin $C_8H_{17}N = (CH_3)_2CH\cdot CH_2\cdot N:CH\cdot CH(CH_3)_2$ *(S. 167)*. $D_4^{21,5}$: 0,7491 bezw. 0,7519; $n_D^{21,5}$: 1,4126 bezw. 1,4135 (DELÉPINE, *A. ch.* [8] 25, 559).

Oxalsäure-bis-isobutylamid, N.N'-Diisobutyl-oxamid $C_{10}H_{20}O_2N_2 = (CH_3)_2CH\cdot CH_2\cdot NH\cdot CO\cdot CO\cdot NH\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)_2$ *(S. 168)*. F: 169° (CHABLAY, *A. ch.* [9] 1, 495).

N-Isobutyl-harnstoff $C_5H_{12}ON_2 = (CH_3)_2CH\cdot CH_2\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$ *(S. 168)*. Nitrat. Krystalle (aus Alkohol). F: 94—98° (ODENWALD, *A.* 418, 333).

N-Isobutyl-N'-acetyl-harnstoff $C_7H_{14}O_2N_2 = (CH_3)_2CH\cdot CH_2\cdot NH\cdot CO\cdot NH\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Bei Einw. von Brom und Kalilauge auf ein Gemisch von Acetamid und Isovaleramid, neben anderen Verbindungen (ODENWALD, *A.* 418, 331). — Blättchen. F: 109—114°. Leicht löslich in Alkohol und Äther, schwer in kaltem Wasser.

N-Isobutyl-N'-isovaleryl-harnstoff $C_{10}H_{20}O_2N_2 = (CH_3)_2CH\cdot CH_2\cdot NH\cdot CO\cdot NH\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)_2$ *(S. 168)*. *B.* Zur Darstellung nach A. W. HOFMANN (*B.* 15, 758) aus Isovaleramid mit Brom und Kalilauge vgl. a. ODENWALD, *A.* 418, 327. — Krystalle (aus Alkohol). F: 100—104°.

N-Isobutyl-carbamidsäureazid $C_5H_{10}ON_4 = (CH_3)_2CH\cdot CH_2\cdot NH\cdot CO\cdot N_3$. *B.* Aus Isobutylisocyanat und HN_3 in Äther (OLIVERI-MANDALÀ, NOTO, *G.* 43 I, 519). — Flüssigkeit. Kp_{32}: 94°. Löslich in Alkohol und Äther.

N-Isobutyl-thiocarbamidsäure $C_5H_{11}ONS = (CH_3)_2CH\cdot CH_2\cdot NH\cdot CO\cdot SH$ *(S. 169)*. $C_5H_{10}ONS\cdot HgCl$. Zerfällt bei 160—165° in Isocyansäureisobutylester, Isobutylaminhydrochlorid, COS und $Hg_3S_2Cl_2$ (ANSCHÜTZ, *A.* 371, 209). — $Hg(C_5H_{10}ONS)_2$. Hellgelbes, zersetzliches Pulver (A., *A.* 371, 213). Zerfällt bei 160—165° quantitativ in N.N'-Diisobutyl-harnstoff, COS und HgS.

Isobutylisothiocyanat, Isobutylsenföl $C_5H_9NS = (CH_3)_2CH\cdot CH_2\cdot N:CS$ *(S. 171)*. D_4^{14}: 0,9638; n_D^{14}: 1,5005 (DELÉPINE, *A. ch.* [8] 25, 560).

Dithiokohlensäure-dimethylester-isobutylimid $C_7H_{15}NS_2 = (CH_3)_2CH\cdot CH_2\cdot N:C(S\cdot CH_3)_2$ *(S. 171)*. D_4^{22}: 1,0117; n_D^{22}: 1,5257 (DELÉPINE, *A. ch.* [8] 25, 559).

Schwefelsäure-mono-isobutylamid, Isobutylamin-N-sulfonsäure $C_4H_{11}O_3NS = (CH_3)_2CH\cdot CH_2\cdot NH\cdot SO_3H$. *B.* Aus Kaliumfluorsulfonat und Isobutylamin in Wasser bei 65° (TRAUBE, BREHMER, *B.* 52, 1291). — Krystalle. F: 192° (Zers.).

N-Nitroso-diisobutylamin, Diisobutylnitrosamin $C_8H_{18}ON_2 = [(CH_3)_2CH\cdot CH_2]_2N\cdot NO$ *(S. 172)*. — $2C_8H_{18}ON_2+2HBr+PtBr_4$. Dunkelrote Krystalle (aus Alkohol) (GUTBIER, RAUSCH, *J. pr.* [2] 88, 417).

Phosphorsäure-diäthylester-isobutylamid $C_8H_{20}O_3NP = (CH_3)_2CH\cdot CH_2\cdot NH\cdot PO(O\cdot C_2H_5)_2$. *B.* Aus Phosphorsäure-dichlorid-isobutylamid und Natriumäthylat in Alkohol (MICHAELIS, *A.* 407, 296). — Flüssigkeit. Kp_{14}: 146°.

Phosphorsäure-äthylester-bis-isobutylamid $C_{10}H_{25}O_2N_2P = [(CH_3)_2CH\cdot CH_2\cdot NH]_2PO\cdot O\cdot C_2H_5$. *B.* Aus Phosphorsäure-chlorid-bis-isobutylamid oder Metaphosphorsäure-isobutylamid-isobutylimid und Natriumäthylat in Alkohol (MICHAELIS, *A.* 407, 298). — Nadeln. F: 123°.

Metaphosphorsäure-isobutylamid-isobutylimid $C_8H_{19}ON_2P = (CH_3)_2CH\cdot CH_2\cdot NH\cdot PO:N\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Aus Phosphorsäure-tris-isobutylamid beim Erhitzen (MICHAELIS, *A.* 407, 300). — Nadeln (aus Chloroform). F: 271°. Leicht löslich in heißem, schwer in kaltem Chloroform, löslich in heißem Äther und Petroläther. — Liefert mit Natriumäthylat in Alkohol Phosphorsäure-äthylester-bis-isobutylamid.

Thiometaphosphorsäure-isobutylamid-isobutylimid $C_8H_{19}N_2SP = (CH_3)_2CH\cdot CH_2\cdot NH\cdot PS:N\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Aus Thiophosphorsäure-tris-isobutylamid beim Erhitzen (MICHAELIS, *A.* 407, 304). — Prismen (aus Äther). F: 150°. Schwer löslich in kaltem Äther.

4. ***2-Amino-2-methyl-propan, tert.-Butylamin*** $C_4H_{11}N = (CH_3)_3C\cdot NH_2$ *(S. 173)*. *B.* Das salzsaure Salz entsteht in geringer Ausbeute durch Erhitzen von tert.-Butylchlorid mit alkoholischem oder flüssigem Ammoniak auf 100° (BRANDER, *R.* 37, 67). — F: —67,5° ± 1° (TIMMERMANS, MATTAAR, *Bl. Soc. chim. Belg.* 30, 217; *C.* 1921 III, 1266). Die Dichte bei 0°, 25° und 40° und die Oberflächenspannung zwischen —30° und +40,5° wurden von JAEGER (*Z. anorg. Ch.* 101, 92) an einem bei —54° erstarrenden Präparat gemessen. — Das salzsaure Salz zersetzt sich bei 14-stdg. Erhitzen auf 280° unter Bildung von ungesättigtem Kohlenwasserstoff (BR., *R.* 37, 71). — Nitrit. Blättchen. F: 126—127° (Zers.) (BR., *R.* 37, 73). Sehr leicht löslich in Alkohol und Wasser, unlöslich in Äther.

tert.-Butylisocyanid, tert.-Butylcarbylamin $C_5H_9N = (CH_3)_3C\cdot N:C<$ *(S. 174)*. $[Pt(C_5H_9N)_4]\cdot PtCl_4$. Rote Nädelchen (TSCHUGAJEW, TEEARU, *B.* 47, 572). Sehr wenig löslich in Wasser. Beim Erhitzen tritt zuerst Entfärbung, später Zersetzung ein. Die wäßr. Lösung gibt mit Natriumpikrat ein gelbes Pikrat. Durch überschüssiges tert.-Butyl-carbylamin wird die wäßr. Lösung farblos und gibt beim Erwärmen die α-Form des Salzes $2C_5H_9N + Pt(CN)_2$ (TSCH., T., *B.* 47, 2643). — $2C_5H_9N + Pt(CN)_2$, **α-Form**, $[Pt(C_5H_9N)_2(CN)_2]$. *B.* Aus tert.-Butylcarbylamin und $Pt(CN)_2$ in wäßrig-alkoh. Lösung bei Zimmertemp., neben der β-Form (TSCHUGAJEW, TEEARU, *B.* 47, 2643). Aus $[Pt(C_5H_9N)_4]\cdot PtCl_4$ in wäßr. Lösung durch Versetzen mit überschüssigem tert.-Butyl-carbylamin und Erwärmen der so erhaltenen Lösung (TSCH., T.). Gelbe Nädelchen. Zersetzt sich beim Erhitzen. 100 g Methanol lösen bei 25° 0,44 g. — $2C_5H_9N + Pt(CN)_2 (= [Pt(C_5H_9N)_4]\cdot Pt(CN)_4?)$, **β-Form**. *B.* Aus der α-Form durch Lösen in siedendem Wasser und Versetzen mit tert.-Butyl-carbylamin und Alkohol (TSCHUGAJEW, TEEARU, *B.* 47, 2644). Durch Einw. von tert.-Butyl-carbylamin auf wäßrige, essigsaure Lösungen von $K_2Pt(CN)_4$ oder von 1 Mol K_2PtCl_4 und 2 Mol KCN (TSCH., T.). Rote, fluorescierende Nädelchen. Geht beim Erhitzen oder bei Berührung mit Lösungsmitteln in die α-Form über.

Oxalsäure-bis-tert.-butylamid, N.N'-Di-tert.-butyl-oxamid $C_{10}H_{20}O_2N_2 = (CH_3)_3C\cdot NH\cdot CO\cdot CO\cdot NH\cdot C(CH_3)_3$. *B.* Aus Oxalylchlorid oder Oxalsäurediäthylester und tert.-Butylamin (BRANDER, *R.* 37, 79). — F: 170°. Schwer löslich in Wasser und Äther, leichter in absol. Alkohol.

tert.-Butyl-carbamidsäure-äthylester, N-tert.-Butyl-urethan $C_7H_{15}O_2N = (CH_3)_3C\cdot NH\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ *(S. 174)*. Liefert bei längerem Erhitzen mit alkoh. Ammoniak auf 180° tert.-Butylamin, Urethan, Harnstoff und sehr wenig N-tert.-Butyl-harnstoff (BRANDER, *R.* 37, 90).

N-tert.-Butyl-harnstoff $C_5H_{12}ON_2 = (CH_3)_3C\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$ *(S. 174)*. *B.* Durch Erhitzen von tert.-Butylaminhydrochlorid mit Kaliumcyanat in wäßr. Lösung (BRANDER, *R.* 37, 83). Entsteht in geringer Menge bei längerem Erhitzen von N-tert.-Butyl-urethan mit alkoh. Ammoniak auf 180° (B., *R.* 37, 90). — Krystalle (aus Wasser). F: 183° (Zers.). Leicht löslich in Alkohol, schwer in Benzol und Wasser

N-tert.-Butyl-dithiocarbamidsäure $C_5H_{11}NS_2 = (CH_3)_3C\cdot NH\cdot CS\cdot SH$ *(S. 175)*. Über das tert.-Butylaminsalz vgl. a. BRANDER, *R.* 37, 84.

5. Amine $C_5H_{13}N$.

1. ***1-Amino-pentan, n-Amylamin*** $C_5H_{13}N = CH_3\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot NH_2$ *(S. 175)*. F: —55° ± 0,5° (TIMMERMANS, MATTAAR, *Bl. Soc. chim. Belg.* 30, 217; *C.* 1921 III, 1266). Die Dichte bei 0°, 25° und 50° und die Oberflächenspannung zwischen —21° und +99,8° sind von JAEGER (*Z. anorg. Ch.* 101, 93) an einem bei —38° schmelzenden Präparat gemessen. — Bildet an der Luft weiße Krystalle, die bei 78° schmelzen und sich beim Erhitzen auf 100° zersetzen (BIDET, *C. r.* 158, 877). Verlauf der Einw. von NH_3 auf das Hydrochlorid zwischen —23° und +61° und Geschwindigkeit dieser Reaktion bei 0°: BIDET, *C. r.* 156, 315; *A. ch.* [9] 2, 162, 168. Beim Erwärmen von 3 Mol n-Amylamin mit 1 Mol 1.4-Dibrombutan in Alkohol entsteht N-n-Amyl-pyrrolidin (v. BRAUN, *B.* 49, 2642). — Physiologische Wirkung: BARGER, DALE, *J. Physiology* 41 [1910], 24.

1-Methylamino-pentan, Methyl-n-amylamin $C_6H_{15}N = CH_3\cdot[CH_2]_4\cdot NH\cdot CH_3$. *B.* Aus n-Amylamin und CH_3I in absol. Alkohol im Rohr bei 100°; die Isolierung erfolgt über das Nitrosamin (LÖFFLER, *B.* 43, 2040). Aus Methyl-n-amyl-cyanamid durch Kochen mit 30%iger alkoholisch-wäßriger Schwefelsäure (v. BRAUN, *A.* 382, 21). — Öl. Kp_{744}: 114° (v. BR.); Kp: 116—118° (L.). D^{15}_4: 0,738 (L.), 0,760 (v. BR.). — **Hydrochlorid.** Nadeln. F: 181—182° (L.). — $2C_6H_{15}N + 2HCl + PtCl_4$. Gelbe Nadeln. F: 171—173° (L.). — **Pikrat.** F: 119—120° (L.), 121° (v. BR.).

1-Dimethylamino-pentan, Dimethyl-n-amylamin $C_7H_{17}N = CH_3\cdot[CH_2]_4\cdot N(CH_3)_2$. *B.* Man erhitzt n-Amylaminhydrochlorid mit überschüssiger 40%iger Formaldehyd-Lösung auf 125° im Rohr (CLARKE, *Soc.* 103, 1697). Durch Reduktion von 5-Dimethylamino-penten-(1) mit Wasserstoff und Platin (WILLSTÄTTER, WASER, *B.* 43, 1182). Durch Destillation von Trimethyl-n-amyl-ammoniumhydroxyd (v. BRAUN, *A.* 382, 20). — Farblose, scharf und piperidinähnlich riechende Flüssigkeit. Kp_{755}: 122—123° (CL.). D^0_4: 0,755; D^{20}_4: 0,743; n^{20}_D: 1,4083; schwer löslich in kaltem, sehr schwer in heißem Wasser (WI., WA.). — Geschwindigkeit der Reaktion mit Bromessigsäureäthylester in Alkohol bei 0°: CL. — $2C_7H_{17}N + 2HCl + PtCl_4$. Krystalle (aus Wasser oder Aceton). F: 127—128°. Sehr leicht löslich in siedendem Aceton, ziemlich leicht in heißem, ziemlich schwer in kaltem Wasser (WI., WA.). — **Pikrat.** F: 100° (v. BR.), 101° (CL.).

Trimethyl-n-amyl-ammoniumhydroxyd $C_8H_{21}ON = CH_3\cdot[CH_2]_4\cdot N(CH_3)_3\cdot OH$. *B.* Das Jodid entsteht, wenn man eine Lösung von n-Amylamin in alkoh. Kalilauge tropfenweise mit 3 Mol CH_3I versetzt (VALEUR, LUCE, *Bl.* [4] **23**, 193; vgl. a. v. BRAUN, *A.* **382**, 19). Das Jodid entsteht auch bei Reduktion von Dimethyl-jodmethyl-[δ-jod-n-amyl]-ammoniumjodid mit Zink und verd. Essigsäure (V., L., *C. r.* **166**, 393; *Bl.* [4] **23**, 192). — Die freie Base bildet einen Sirup, der beim Destillieren in Penten-(1), 1-Dimethylamino-pentan und Trimethylamin zerfällt (v. BR.). — $C_8H_{20}N\cdot I$. Krystalle (aus Alkohol + Äther). F: 215° (v. BR.), 222—223° (WILLSTÄTTER, WASER, *B.* **43**, 1183), 225° (V., L.). Zersetzt sich bei 226—227° (unkorr.) (V., L.). Leicht löslich in Wasser, Methanol, Alkohol, Aceton, Chloroform, unlöslich in Äther (V., L.). — $C_8H_{20}N\cdot Cl + AuCl_3$. Goldgelbe Blättchen (aus Wasser). F: 139°. Schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in Methanol, sehr leicht in Aceton (V., L.). — $2C_8H_{20}N\cdot I + ZnI_2$. Gelbe Krystalle (aus heißem Alkohol). Schwärzt sich beim Erhitzen und zersetzt sich gegen 180°. Schwer löslich in kaltem Wasser und kaltem Alkohol (V., L.). — $2C_8H_{20}N\cdot Cl + PtCl_4$. Orangegelbe Nadeln (aus heißem Wasser). F: 249,5° (unkorr.; Zers.). Sehr wenig löslich in kaltem Wasser, Methanol und Alkohol, leichter löslich in heißem Wasser (V., L.).

Di-n-amyl-amin $C_{10}H_{23}N = (CH_3\cdot[CH_2]_4)_2NH$. Beim Überleiten der Dämpfe über fein verteiltes Nickel bei 350—380° erhält man ein Penten, n-Valeronitril, Wasserstoff und geringe Mengen Pentan (MAILHE, *C. r.* **166**, 997; *A. ch.* [9] **13**, 193).

Tri-n-amyl-amin $C_{15}H_{33}N = (CH_3\cdot[CH_2]_4)_3N$. Kp: 240—245° (MAILHE, *C. r.* **166**, 997; *A. ch.* [9] **13**, 193). — Beim Überleiten der Dämpfe über fein verteiltes Nickel bei 360° bis 370° erhält man ein Penten, n-Valeronitril, Wasserstoff und geringe Mengen Pentan.

Methyl-n-amyl-cyanamid $C_7H_{14}N_2 = CH_3\cdot[CH_2]_4\cdot N(CH_3)\cdot CN$. *B.* Aus Dimethyl-n-amyl-amin und Bromcyan in Äther unter Kühlung (v. BRAUN, *A.* **382**, 21). — Angenehm riechendes Öl. Kp_{14}: 109°. — Bei längerem Kochen mit 30%iger alkoholisch-wäßriger Schwefelsäure entsteht quantitativ Methyl-n-amyl-amin.

S. 176 streiche die Artikel **Phosphorigsäure-dichlorid-di-n-amylamid, Phosphorsäure-dichlorid-di-n-amylamid, Thiophosphorsäure-O.O-dimethylester-di-n-amylamid** *und* **Thiophosphorsäure-dichlorid-di-n-amylamid.**

4-Chlor-1-amino-pentan, δ-Chlor-n-amylamin $C_5H_{12}NCl = CH_3\cdot CHCl\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot NH_2$. *B.* Das Hydrochlorid entsteht beim Erhitzen von 5-Benzamino-penten-(1) mit konz. Salzsäure auf 150—160° (v. BRAUN, *B.* **43**, 2870). — Es ist sehr zerfließlich und gibt beim Erwärmen mit überschüssigem Alkali 2-Methyl-pyrrolidin. — $2C_5H_{12}NCl + 2HCl + PtCl_4$. Orangefarbene Blättchen (aus Wasser). F: 192°.

5-Chlor-1-amino-pentan, ε-Chlor-n-amylamin $C_5H_{12}NCl = CH_2Cl\cdot[CH_2]_4\cdot NH_2$ *(S. 176)*. Verteilung zwischen Wasser einerseits und Tetrachloräthan, Benzol und Nitrobenzol andererseits: FREUNDLICH, RICHARDS, *Ph. Ch.* **79**, 692. Adsorption aus wäßr. Lösungen durch Blutkohle: FR., R. — Kinetik der Umwandlung in salzsaures Piperidin in Benzol-, Nitrobenzol- und Tetrachloräthanlösungen und in wäßr. Lösung: FR., R.; FR., KRESTOVNIKOW, *Ph. Ch.* **76**, 79.

5-Chlor-1-dimethylamino-pentan, Dimethyl-[ε-chlor-n-amyl]-amin $C_7H_{16}NCl = CH_2Cl\cdot[CH_2]_4\cdot N(CH_3)_2$. *B.* Das salzsaure Salz entsteht beim Erwärmen des Dimethyl-[ε-g-amyloxy-n-amyl]-amins $C_5H_{11}\cdot O\cdot[CH_2]_5\cdot N(CH_3)_2$ mit rauchender Salzsäure im Rohr auf 100° (v. BRAUN, KÖHLER, *B.* **51**, 92). — Die freie Base ist sehr unbeständig. — $C_7H_{16}NCl + HCl$. Hygroskopisch. — $C_7H_{16}NCl + HCl + AuCl_3$. Krystalle. F: 64—65°.

Trimethyl-[ε-chlor-n-amyl]-ammoniumhydroxyd $C_8H_{20}ONCl = CH_2Cl\cdot[CH_2]_4\cdot N(CH_3)_3\cdot OH$. *B.* Das Jodid entsteht aus Dimethyl-[ε-chlor-n-amyl]-amin und CH_3I in Äther (v. BRAUN, KÖHLER, *B.* **51**, 93). — Verhalten einer wäßr. Lösung der freien Base bei der Destillation: v. BR., K. — $C_8H_{19}ClN\cdot I$. Krystalle (aus Methanol). F: 134°. Ziemlich schwer löslich in Methanol.

Dimethyl-jodmethyl-[δ-jod-n-amyl]-ammoniumhydroxyd $C_8H_{19}ONI_2 = CH_3\cdot CHI\cdot[CH_2]_3\cdot N(CH_3)_2(CH_2I)\cdot OH$. *B.* Das Jodid entsteht beim Erwärmen von Dimethyl-jodmethyl-[δ-pentenyl]-ammoniumjodid mit 57%iger Jodwasserstoffsäure (VALEUR, LUCE, *C. r.* **166**, 164; *Bl.* [4] **23**, 188). — $C_8H_{18}I_2N\cdot I$. Nadeln. F: 136,5—137,5° (Zers.). Sehr wenig löslich in Wasser. Bei Einw. von feuchtem Ag_2O und nachfolgender Fällung mit KI entsteht Dimethyl-jodmethyl-[γ-pentenyl]-ammoniumjodid $CH_3\cdot CH:CH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot N(CH_3)_2(CH_2I)\cdot I$ (V., L., *C. r.* **166**, 164; *Bl.* [4] **23**, 189). Bei Reduktion mit Zink und verd. Essigsäure entsteht Trimethyl-n-amyl-ammoniumjodid (V., L., *C. r.* **166**, 393; *Bl.* [4] **23**, 192).

2. ***2-Amino-pentan, sek.-n-Amylamin*** $C_5H_{13}N = CH_3\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)\cdot NH_2$ *(S. 177)*. *B.* Bei der Einw. von Natrium auf ein Gemisch von Methylpropylketon und NH_3 in absol. Alkohol (LÖFFLER, *B.* **43**, 2034). — Kp_{752}: 89,5—91°. D^{20}: 0,7424. — **Sulfat.**

Schmilzt nicht bis 260°. — Neutrales Oxalat. F: 226°. — $C_5H_{13}N + HCl + AuCl_3 + \frac{1}{2}H_2O$. Blättchen. F: 82—83°. — $2C_5H_{13}N + 2HCl + PtCl_4$. Blättchen. Beginnt bei ca. 215° sich zu zersetzen.

2-Methylamino-pentan, Methyl-sek.-n-amyl-amin $C_6H_{15}N = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot NH \cdot CH_3$. *B.* Bei der Einw. von Natrium auf eine Lösung von Methylpropylketon und Methylamin in absol. Alkohol (Löffler, *B.* **43**, 2045). — Flüssigkeit. Kp_{754}: 103—104°. D^{20}: 0,747. — Gibt mit NaOBr-Lösung ein Produkt, das mit konz. Schwefelsäure 1.2-Dimethyl-pyrrolidin liefert. — Chloroplatinat. Gelbrote Nadeln. F: 137,5°. — Pikrat. F: 77—78°.

3. ***3-Amino-pentan, [α-Äthyl-propyl]-amin*** $C_5H_{13}N = (CH_3 \cdot CH_2)_2CH \cdot NH_2$ *(S. 178)*. *B.* Aus Diäthylcarbinol und NH_3 in Gegenwart von ThO_2 bei 350—380° (Mailhe, *Bl.* [4] **15**, 327). Aus Diäthylketoxim und Wasserstoff in Gegenwart von Nickel bei 200°, neben Bis-[α-äthyl-propyl]-amin (M.). — Kp: 90°.

Bis-[α-äthyl-propyl]-amin $C_{10}H_{23}N = [(CH_3 \cdot CH_2)_2CH]_2NH$. *B.* Aus Diäthylketoxim und Wasserstoff in Gegenwart von Nickel bei 200°, neben [α-Äthyl-propyl]-amin (Mailhe, *Bl.* [4] **15**, 327). — Widerlich riechende Flüssigkeit. Kp: 170°.

N.N'-Bis-[α-äthyl-propyl]-harnstoff $C_{11}H_{24}ON_2 = (CH_3 \cdot CH_2)_2CH \cdot NH \cdot CO \cdot NH \cdot CH(CH_2 \cdot CH_3)_2$. *B.* Man erhitzt Diäthylessigsäureamid mit Brom und Natronlauge auf dem Wasserbad (Pyman, *Soc.* **103**, 857). — F: 212—214° (korr.).

4. ***1-Amino-2-methyl-butan, [β-Methyl-butyl]-amin*** $C_5H_{13}N = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2 \cdot NH_2$.

a) ***Linksdrehende Form, d-Amylamin*** $C_5H_{13}N = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2 \cdot NH_2$.

Trimethyl-d-amyl-ammoniumhydroxyd $C_8H_{21}ON = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2 \cdot N(CH_3)_3 \cdot OH$. — $2C_8H_{20}N \cdot Cl + PtCl_4$. Monoklin-sphenoidische Krystalle (aus Wasser) (Ries, *Z. Kr.* **49**, 544). F: 220°. D^{19}: 1,654. Ist beständig bis zum Schmelzpunkt.

b) ***Inaktive Form*** $C_5H_{13}N = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2 \cdot NH_2$.

Trimethyl-[γ-chlor-β-methyl-butyl]-ammoniumhydroxyd $C_8H_{20}ONCl = CH_3 \cdot CHCl \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2 \cdot N(CH_3)_3 \cdot OH$. *B.* Das Chlorid entsteht beim Sättigen einer wäßr. Lösung von Trimethyl-[γ-oxy-β-methyl-butyl]-ammoniumchlorid mit HCl und nachfolgendem Erhitzen auf 100° (Bayer & Co., D. R. P. 247145; *C.* **1912** II, 72; *Frdl.* **10**, 1019). — Das Chlorid bildet einen bräunlichen Sirup, der bei der Destillation mit Alkalien Isopren und Trimethylamin liefert.

Dimethyl-äthyl-[γ-chlor-β-methyl-butyl]-ammoniumhydroxyd $C_9H_{22}ONCl = CH_3 \cdot CHCl \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2 \cdot N(CH_3)_2(C_2H_5) \cdot OH$. *B.* Das Jodid entsteht beim Sättigen einer wäßr. Lösung des aus Äthyljodid und Dimethyl-[γ-oxy-β-methyl-butyl]-amin erhaltenen quartären Salzes mit HCl (Bayer & Co., D. R. P. 267040; *C.* **1913** II, 1905; *Frdl.* **11**, 792). — Das Jodid bildet einen braunen Sirup, der bei der Destillation mit Kalk oder $Ba(OH)_2$ Dimethyläthylamin und Isopren liefert.

3-Brom-1-dimethylamino-2-methyl-butan, Dimethyl-[γ-brom-β-methyl-butyl]-amin $C_7H_{16}NBr = CH_3 \cdot CHBr \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2 \cdot N(CH_3)_2$. *B.* Aus 1-Dimethylamino-2-methyl-butanol-(3) durch Sättigen der wäßr. Lösung mit HBr und nachfolgendes Erhitzen (Bayer & Co., D. R. P. 247144; *C.* **1912** II, 159; *Frdl.* **10**, 1018). — Beim Erhitzen des Hydrobromids mit Sodalösung entstehen 1-Dimethylamino-2-methyl-buten-(3) und das Brommethylat des 1.2.3-Trimethyl-trimethylenimins.

5. ***2-Amino-2-methyl-butan, tert.-Amylamin*** $C_5H_{13}N = CH_3 \cdot CH_2 \cdot C(CH_3)_2 \cdot NH_2$ *(S. 179)*. Kp_{757}: 76,5°; D_4^0: 0,756; D_4^{25}: 0,731; D_4^{50}: 0,707. Oberflächenspannung zwischen —70° (27,6) und +70° (15,5 dyn/cm): Jaeger, *Z. anorg. Ch.* **101**, 94.

N-tert.-Amyl-harnstoff $C_6H_{14}ON_2 = CH_3 \cdot CH_2 \cdot C(CH_3)_2 \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2$ *(S. 179)*. Spaltet bei Einw. von NaOBr-Lösung 2 Atome Stickstoff ab (v. Cordier, *M.* **35**, 30).

6. ***3-Amino-2-methyl-butan, [α.β-Dimethyl-propyl]-amin*** $C_5H_{13}N = (CH_3)_2CH \cdot CH(CH_3) \cdot NH_2$.

Trimethyl-[γ-chlor-α.β-dimethyl-propyl]-ammoniumhydroxyd $C_8H_{20}ONCl = CH_2Cl \cdot CH(CH_3) \cdot CH(CH_3) \cdot N(CH_3)_3 \cdot OH$. *B.* Das Chlorid entsteht beim Sättigen einer wäßr. Lösung von Trimethyl-[γ-oxy-α.β-dimethyl-propyl]-ammoniumchlorid mit HCl und längeren Erhitzen auf 120—130° (Bayer & Co., D. R. P. 247271; *C.* **1912** II, 160; *Frdl.* **10**, 1021). — Das Chlorid bildet einen braunen Sirup, der bei der Destillation mit Alkalien Isopren und Trimethylamin liefert.

Trimethyl-[γ-brom-α.β-dimethyl-propyl]-ammoniumhydroxyd $C_8H_{20}ONBr$ = $CH_2Br \cdot CH(CH_3) \cdot CH(CH_3) \cdot N(CH_3)_3 \cdot OH$. *B.* Das Chlorid entsteht beim Einleiten von HBr in eine wäßr. Lösung von Trimethyl-[γ-oxy-α.β-dimethyl-propyl]-ammoniumchlorid und nachfolgenden Erhitzen auf dem Wasserbad (BAYER & Co., D. R. P. 247271; *C.* **1912** II, 160; *Frdl.* **10**, 1021). — Das Chlorid bildet einen bräunlichen Sirup, der bei der Destillation mit Alkalien Isopren und Trimethylamin liefert.

Trimethyl-[α.β-dibrom-α.β-dimethyl-propyl]-ammoniumbromid $C_8H_{18}NBr_3$ = $(CH_3)_2CBr \cdot CBr(CH_3) \cdot N(CH_3)_3 \cdot Br$ *(S. 180)*.

S. 180, Z. 13 v. o. statt „$(CH_3)_2CBr:CBr(CH_3) \cdot N(CH_3)_3Br$" lies „$(CH_3)_2CBr \cdot CBr(CH_3) \cdot N(CH_3)_3Br$".

7. ***4-Amino-2-methyl-butan, Isoamylamin*** $C_5H_{13}N = (CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot NH_2$ *(S. 180)*.

Individuelles Isoamylamin $C_5H_{13}N = (CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot NH_2$. *B.* Das Carbonat entsteht aus Leucin in Diphenylmethan bei 170—180° (GRAZIANI, *R. A. L.* [5] **24** I, 938).

Gewöhnliches oder in seiner Konstitution nicht näher charakterisiertes „Isoamylamin". *V.* In der Tabakpflanze (CIAMICIAN, RAVENNA, *R. A. L.* [5] **20** I, 620; *A. ch.* [9] **4**, 15). — *B.* Aus Isoamylchlorid und $NaNH_2$ oder aus Isoamyljodid und Natriumammonium in flüssigem Ammoniak (CHABLAY, *A. ch.* [9] **1**, 484, 497). In geringer Menge beim Leiten von Isoamylnitrit mit Wasserstoff über Nickelasbest bei 125° bis 130°, neben Isoamylalkohol und Ammoniak (NEOGI, CHOWDHURI, *Soc.* **111**, 901); neben Diisoamylamin und wenig Triisoamylamin beim Leiten von Isoamylnitrit und Wasserstoff über Nickel bei 220—230° oder über Kupfer bei 300—350° (GAUDION, *A. ch.* [8] **25**, 132). Isoamylamin entsteht bei der Autolyse von Steinpilzen (Boletus edulis) und Champignons (Agaricus campestris) (WINTERSTEIN, REUTER, KOROLEW, *L. V. St.* **79/80**, 553, 556).

Kp_{761}: 95—97°; D_4^0: 0,771; D_4^{25}: 0,747; D_4^{50}: 0,724 (JAEGER, *Z. anorg. Ch.* **101**, 93); D_4^t zwischen 20° (0,7505) und 60° (0,7128): TURNER, MERRY, *Soc.* **97**, 2073. Viscosität bei 25°: 0,00724 g/cm sec (MUSSELL, THOLE, DUNSTAN, *Soc.* **101**, 1011). Oberflächenspannung zwischen —69° und +85,8°: J.; zwischen 20° und 60°: T., M. Elektrische Doppelbrechung: LEISER, *Abh. Dtsch. Bunsen-Ges.* No. 4 [1910], S. 69. Magnetische Susceptibilität: PASCAL, *Bl.* [4] 7, 21, 22; *A. ch.* [8] **19**, 30,58. Kryoskopisches Verhalten in Wasser: PEDDLE, TURNER, *Soc.* **99**, 691; in Benzol: T., M., *Soc.* **97**, 2079. Elektrische Leitfähigkeit in Acetophenon: CREIGHTON, *Ph. Ch.* **81**, 567. Einfluß auf das optische Drehungsvermögen von Cinchonidinnitrat in Alkohol: RIMBACH, VOLK, *Ph. Ch.* **77**, 401; von d-Camphocarbonsäure in m-Xylol: BREDIG, *Z. El. Ch.* **24**, 291. Isoamylamin beschleunigt die Zersetzungsgeschwindigkeit der d-Camphocarbonsäure in o-Nitro-toluol (BR.) und der 3-Brom-campher-carbonsäure-(3) in Acetophenon (CR., *Ph. Ch.* **81**, 552). — Gleichgewicht zwischen gasförmigem NH_3, festem Isoamylaminhydrochlorid, NH_4Cl und basischen Isoamylaminhydrochloriden zwischen —23° und +16° und Geschwindigkeit seiner Einstellung bei 0°: BIDET, *C. r.* **156**, 315; *A. ch.* [9] **2**, 139, 168. Bei der Verdunstung einer äther. Lösung des Einwirkungsproduktes von gasförmigem Ammoniak auf eine Suspension von Isoamylaminhydrochlorid in trocknem Äther an der Luft bilden sich bei 82° schmelzende, sublimierbare Krystalle (Hydrat?) (B., *C. r.* **158**, 876). — Isoamylamin liefert beim Leiten über Nickel bei 300° Isovaleriansäurenitril, Isopentan und NH_3 (SABATIER, GAUDION, *C. r.* **165**, 226; vgl. a. MAILHE, DE GODON, *Bl.* [4] **21**, 288; *C.* **1918** I, 819; M., *A. ch.* [9] **13**, 186). Beim Leiten über Kupfer bei 450° entstehen Isovaleriansäurenitril, Triisoamylamin und Wasserstoff (M., DE G.; M.). Das Sulfat liefert beim Erwärmen mit H_2O_2 und Ferrosulfat geringe Mengen Isovaleraldehyd (SUTO, *Bio. Z.* **71**, 171). Isoamylamin gibt beim Erwärmen mit Isoamylnitrit Isoamylalkohol und Stickstoff (SMIRNOW, Ж. **43**, 9; *C.* **1911** I, 1683). Einw. von BBr_3: JOHNSON, *J. phys. Chem.* **16**, 15. Isoamylamin gibt bei der Vergärung mit Hefen Isoamylalkohol (EHRLICH, PISTSCHIMUKA, *B.* **45**, 1011). Verhalten im Organismus: GUGGENHEIM, LÖFFLER, *Bio. Z.* **72**, 335. — Physiologische Wirkung: BARGER, DALE, *J. Physiology* **41** [1910], 24; GUGGENHEIM, LÖFFLER, *Bio. Z.* **72**, 315.

Hydrat des Isoamylamins $C_5H_{13}N + 2H_2O$. *B.* Aus Isoamylamin an feuchter Luft bei 6—10° (BIDET, *C. r.* **158**, 876). F: 95°. Löslich in Wasser und Äther.

Salze und salzartige Verbindungen des Isoamylamins.

$C_5H_{13}N + HCl$. Bei 25° lösen 100 g Wasser 192,2 g, 100 g Chloroform 5,1 g (PEDDLE, TURNER, *Soc.* **103**, 1205). Geschwindigkeit der Absorption von Wasserdampf aus Luft bei 25°: P., *Soc.* **105**, 1036. Ebullioskopisches Verhalten in Chloroform: TURNER, *Soc.* **99**, 891; HANTZSCH, HOFMANN, *B.* **44**, 1778. Dielektr.-Konst. in Chloroform: WALDEN, *C.* **1912** I, 1958; *Am. Soc.* **35**, 1652. — Über basische Hydrochloride des Isoamylamins vgl. BIDET, *A. ch.* [9] **2**, 157. — $C_5H_{13}N + HBr$. Schuppen. F: 243° (DEHN, *Am. Soc.* **34**, 289). — $C_5H_{13}N + HCl + AuCl_3 + H_2O$. Schmelzpunkt eines Präparats aus Tabak und aus

KAHLBAUMschem Isoamylamin: 151° (CIAMICIAN, RAVENNA, *R. A. L.* [5] **20** I, 620; R., Priv.-Mitt.). — $C_5H_{13}N + HBr + AuBr_3$. Dunkelrotbraune rhombische Blättchen (aus HBr-haltigem Alkohol) (GUTBIER, HUBER, *Z. anorg. Ch.* **85**, 372). F: 105°. Sehr leicht löslich in Wasser (DEHN, *Am. Soc.* **34**, 289). — $C_5H_{13}N + HBr + HgBr_2$. Tafeln. F: 213° (D., *Am. Soc.* **34**, 289). — $C_5H_{11}N:Hg$. *B.* Man setzt $Hg(NO_3)_2$ mit Isoamylammoniumnitrat in Alkohol um und behandelt das hierbei erhaltene Nitrat (s. u.) nacheinander mit wäßr. Bicarbonatlösung, Wasser und Alkohol (RAFFO, SCARELLA, *G.* **45** I, 126). Weißes Pulver, unlöslich in Wasser und den üblichen organischen Lösungsmitteln. — $C_5H_{11}N:Hg + C_5H_{13}N + 2HNO_3$. Weißer krystallinischer Niederschlag (R., Sc.). Unlöslich in Wasser und den üblichen organischen Lösungsmitteln. — $C_5H_{13}N + BBr_3$. Amorpher weißer Niederschlag. Färbt sich am Sonnenlicht gelb und zersetzt sich an der Luft (JOHNSON, *J. phys. Chem.* **16**, 12). — $2C_5H_{13}N + 2HCl + PbCl_4$. Zersetzliche gelbe Nadeln (G., WISSMÜLLER, *J. pr.* [2] **90**, 505). — $2C_5H_{13}N + 2HBr + TeBr_4$. Orangefarbene rhombische (?) Blättchen (G., FLURY, *Z. anorg. Ch.* **86**, 182). — $[CrCl(C_5H_{13}N)_5]Cl_2$. Blauviolette Krystalle (MANDAL, *B.* **52**, 1497). Mit starker Salzsäure entsteht die Verbindung $[CrCl_2(C_5H_{13}N)_4]Cl$. — $[CrCl_2(C_5H_{13}N)_4]Cl$. Graugrüner Niederschlag (M., *B.* **52**, 1500). — $2C_5H_{13}N + PdCl_2$. Hellgelbe Blättchen (G., FELLNER, *Z. anorg. Ch.* **95**, 160). — $2C_5H_{13}N + 2HCl + PdCl_2$. Rote, hexagonale oder tetragonale Blättchen (G., F., *Z. anorg. Ch.* **95**, 138). — $4C_5H_{13}N + 2PdCl_2 = Pd(C_5H_{13}N)_4Cl_2 + PdCl_2$. Rosenrote Nadeln (G., F., *Z. anorg. Ch.* **95**, 159). — $2C_5H_{13}N + PdBr_2$. Gelbe Krystallmasse (G., F., *Z. anorg. Ch.* **95**, 164). — $2C_5H_{13}N + 2HBr + PdBr_2$. Dunkelrotbraune Blättchen (G., F., *Z. anorg. Ch.* **95**, 151). — $4C_5H_{13}N + 2PdBr_2 = Pd(C_5H_{13}N)_4Br_2 + PdBr_2$. Rosenrote Nadeln (G., F., *Z. anorg. Ch.* **95**, 160). — $2C_5H_{13}N + PdI_2$. Braungelbe Blättchen (G., F., *Z. anorg. Ch.* **95**, 166). — $2C_5H_{13}N + 2HCl + PdCl_4$. Purpurrotes Krystallpulver (G., F., *Z. anorg. Ch.* **95**, 148). — $2C_5H_{13}N + 2HBr + PdBr_4$. Tiefgrüne Blättchen (G., F., *Z. anorg. Ch.* **95**, 158). — $2C_5H_{13}N + 2HBr + OsBr_4$. Unbeständige dunkelbraunrote Krystalle (G., MEHLER, *Z. anorg. Ch.* **89**, 321). — $2C_5H_{13}N + 2HBr + PtBr_4$. Rote Krystalle (G., RAUSCH, *J. pr.* [2] **88**, 414). Ziemlich leicht löslich.

Derivate des Isoamylamins.

Die im folgenden aufgeführten Verbindungen dürften entsprechend der Zusammensetzung der zu ihrer Darstellung verwendeten Amylverbindungen Gemische von Isomeren sein.

Methylisoamylamin $C_6H_{15}N = C_5H_{11}\cdot NH\cdot CH_3$ *(S. 181)*. *B.* Zur Darstellung nach STÖRMER, v. LEPEL (*B.* **29**, 2118) vgl. a. LÖFFLER, *B.* **43**, 2043. — $Kp_{758,5}$: 108—110°; D_4^{23}: 0,7428 (L.). — Gibt mit NaOBr-Lösung ein Produkt, das mit konz. Schwefelsäure 1.3-Dimethyl-pyrrolidin liefert (L.). — Physiologische Wirkung: BARGER, DALE, *C.* **1911** I, 28. — $C_6H_{15}N + HCl$. Blättchen (aus Aceton). F: 181° (L.). — Das Chloroaurat schmilzt bei 68—70° (L.). — $2C_6H_{15}N + 2HCl + PtCl_4$. F: 208—209° (Zers.) (L.). — Pikrat. F: 112° (L.).

Dimethylisoamylamin $C_7H_{17}N = C_5H_{11}\cdot N(CH_3)_2$ *(S. 181)*. *B.* Aus Isoamyljodid und 2 Mol Dimethylamin in Alkohol (CLARKE, *Soc.* **103**, 1698). — Kp_{770}: 113—114°. — Geschwindigkeit der Reaktion mit Bromessigsäureäthylester in Alkohol bei 0°: CL. — Pikrat. F: 132°.

Trimethylisoamylammoniumhydroxyd $C_8H_{21}ON = C_5H_{11}\cdot N(CH_3)_3\cdot OH$ *(S. 181)*. — $C_8H_{20}N\cdot ClO_4$. Rhombische Krystalle (HOFMANN, HÖBOLD, QUOOS, *A.* **386**, 312). 100 g Wasser lösen bei 15° 2,75 g (H., H., QU.). — $2C_8H_{20}N\cdot Cl + PtCl_4$. Monoklin-prismatische Krystalle (aus Wasser) (RIES, *Z. Kr.* **49**, 545). F: 220°. Ist beständig bis zum Schmelzpunkt (R.).

Äthylisoamylamin $C_7H_{17}N = C_5H_{11}\cdot NH\cdot C_2H_5$ *(S. 181)*. *B.* Aus Isoamyliden-äthylamin und Wasserstoff über Nickel bei 190—200° (MAILHE, *Bl.* [4] **25**, 324). — Kp: 127°.

Propylisoamylamin $C_8H_{19}N = C_5H_{11}\cdot NH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_3$ *(S. 182)*. *B.* Entsteht in geringer Menge durch Überleiten eines Gemisches aus Propylalkohol, Isoamylalkohol und NH_3 über ThO_2 bei 330° (MAILHE, *Ch. Z.* **34**, 1202).

Diisoamylamin $C_{10}H_{23}N = (C_5H_{11})_2NH$ *(S. 182)*. *B.* Entsteht neben Mono- und wenig Triisoamylamin beim Leiten von Isoamylnitrit mit Wasserstoff über Nickel bei 220° bis 230° oder über Kupfer bei 350° (GAUDION, *A. ch.* [8] **25**, 132). Aus Diisoamylcyanamid beim Erhitzen mit 25%iger Salzsäure auf 140—150° unter Druck (TRAUBE, ENGELHARDT, *B.* **44**, 3151). — F: ca. —44°; Kp_{760}: 188°; D_4^0: 0,784; D_4^{25}: 0,764; D_4^{50}: 0,745. Oberflächenspannung zwischen —20° (26,5) und +178,5° (10,8 dyn/cm): JAEGER, *Z. anorg. Ch.* **101**, 94. Elektrische Doppelbrechung: LEISER, *Abh. Dtsch. Bunsen-Ges.* No. 4 [1910], S. 69. Magnetische Suszeptibilität: PASCAL, *Bl.* [4] **7**, 21, 22; *A. ch.* [8] **19**, 58. Einfluß auf das optische Drehungsvermögen von Cinchonidinnitrat in Alkohol: RIMBACH, VOLK, *Ph. Ch.* **77**, 401. — Diisoamylamin liefert beim Überleiten über Nickel bei 320—330° Isoamylen, Isovaleronitril und Triisoamylamin (MAILHE, DE GODON, *C. r.* **165**, 558; *Bl.* [4] **21**, 288; M., *A. ch.* [9] **13**, 190). — Physiologische Wirkung: BARGER, DALE, *C.* **1911** I, 28.

$C_{10}H_{23}N + HCl$. Dielektr.-Konst. von Lösungen in Chloroform: WALDEN, *C.* **1912** I, 1958; *Am. Soc.* **35**, 1652. — $C_{10}H_{23}N + HBr$. Blättchen. F: 315° (DEHN, *Am. Soc.* **34**, 289).

— Perchlorat. Explodiert beim Eintragen in ein auf 323° erhitztes Reagensglas (DATTA, CHATTERJEE, *Soc.* **115**, 1009). — $C_{10}H_{23}N + HNO_3$. F: oberhalb 200° (WALDEN, *C.* **1914** I, 1800). — $C_{10}H_{23}N + HBr + AuBr_3$. Zinnoberrote rhombische Nadeln (aus wäßr. Bromwasserstoffsäure) (GUTBIER, HUBER, *Z. anorg. Ch.* **85**, 373). F: 220° (D., *Am. Soc.* **34**, 289). — $C_{10}H_{23}N + HBr + HgBr_2$. Blättchen. F: 97° (D., *Am. Soc.* **34**, 289). — $C_{10}H_{23}N + HI + HgI_2$. Farblose Platten oder hellgelbe Blättchen. F: 110° (D., *Am. Soc.* **34**, 293). — $2C_{10}H_{23}N + 2HCl + PbCl_4$. Kleine gelbe reguläre Krystalle (G., WISSMÜLLER, *J. pr.* [2] **90**, 505). — $2C_{10}H_{23}N + 2HBr + TeBr_4$. Orangefarbene Krystalle und granatrote rhombische Prismen (G., FLURY, *Z. anorg. Ch.* **86**, 182). — $2C_{10}H_{23}N + 2HCl + RuCl_4$. Tiefrote Krystalle (G., KRAUSS, *J. pr.* [2] **91**, 115). — $2C_{10}H_{23}N + PdCl_2$. Hellgelbe Nadeln (G., FELLNER, *Z. anorg. Ch.* **95**, 161). — $2C_{10}H_{23}N + 2HCl + PdCl_2$. Braunrote Blättchen (G., F., *Z. anorg. Ch.* **95**, 138). — $2C_{10}H_{23}N + PdBr_2$. Gelbe Blättchen (G., F., *Z. anorg. Ch.* **95**, 164). — $2C_{10}H_{23}N + 2HBr + PdBr_2$. Braune Blättchen (G., F., *Z. anorg. Ch.* **95**, 151). — $2C_{10}H_{23}N + 2HCl + PdCl_4$. Tiefrote Krystalle (G., F., *Z. anorg. Ch.* **95**, 149). — $2C_{10}H_{23}N + 2HBr + PdBr_4$. Dunkelblaugrüne Krystalle (G., F., *Z. anorg. Ch.* **95**, 159). — $2C_{10}H_{23}N + 2HCl + OsCl_4$. Orangegelbe rhombische Nädelchen (G., MEHLER, *Z. anorg. Ch.* **89**, 335). — $2C_{10}H_{23}N + 2HBr + OsBr_4$. Dunkelbraunrote und tiefschwarze Krystalle (G., M., *Z. anorg. Ch.* **89**, 321). — $2C_{10}H_{23}N + 2HCl + IrCl_4$. Schwarzbraune Blättchen und Nadeln (G., OTTENSTEIN, *Z. anorg. Ch.* **89**, 348). — $2C_{10}H_{23}N + 2HBr + PtBr_4$. Rote Tafeln (aus HBr enthaltendem Alkohol) (G., RAUSCH, *J. pr.* [2] **88**, 415).

$C_{10}H_{23}N + CHI_3$. Nadeln. F: 221° (DEHN, CONNER, *Am. Soc.* **34**, 1412). — $C_{10}H_{23}N + C_2I_4$. Krystalle (aus Chloroform). F: 150° (D., *Am. Soc.* **34**, 293). Bei der Einw. von Wasser entsteht Diisoamylaminhydrojodid.

Triisoamylamin $C_{15}H_{33}N = (C_5H_{11})_3N$ *(S. 183)*. *B.* Aus Isoamylamin beim Leiten über Kupfer bei 450°, neben Isovaleriansäurenitril (MAILHE, DE GODON, *C.* **1918** I, 819). Durch Erhitzen von Isoamylchlorid mit Natriumamid im geschlossenen Gefäß auf 210—220° (MATTER, D. R. P. 301450; *C.* **1918** I, 53; *Frdl.* **13**, 247). — D_4^t zwischen 20° (0,7859) und 75° (0,7461) und Oberflächenspannung zwischen 20° (24,25) und 75° (19,59 dyn/cm): TURNER, MERRY, *Soc.* **97**, 2073. Magnetische Susceptibilität: PASCAL, *Bl.* [4] **7**, 21, 22; *A. ch.* [8] **19**, 58. Kryoskopisches Verhalten in Benzol: T., M., *Soc.* **97**, 2079. Einfluß auf das optische Drehungsvermögen von Cinchonidinnitrat in Alkohol: RIMBACH, VOLK, *Ph. Ch.* **77**, 401. — Triisoamylamin liefert beim Leiten über Nickel bei 360—370° Isovaleronitril und ungesättigte Kohlenwasserstoffe (MAILHE, DE GODON, *C. r.* **165**, 558; M., *A. ch.* [9] **13**, 191). Wärmetönung bei Einw. von 1 Mol Brom in CCl_4: TSCHELINZEW, Ж. **44**, 1899; *C.* **1913** I, 790. Geschwindigkeit der Reaktion mit Methyl-, Äthyl-, Propyl- und Allyljodid in Alkohol: PRESTON, JONES, *Soc.* **101**, 1937. — $C_{15}H_{33}N + HSCN$. F: 62—63°; D_4^{80}: 0,8818; D_4^{130}: 0,8506; Oberflächenspannung der geschmolzenen Substanz zwischen 80° (29,34) und 122° (27,51 dyn/cm): WALDEN, *Bl. Acad. Imp. Pétersbourg* **1914**, 405; *C.* **1914** I, 1800. Elektrische Leitfähigkeit in verschiedenen organischen Lösungsmitteln: W., *C.* **1914** I, 219, 451. — $C_{15}H_{33}N + HBr + AuBr_3$. Rotbraune Prismen (aus wäßr. Bromwasserstoffsäure) (GUTBIER, HUBER, *Z. anorg. Ch.* **85**, 373). — $2C_{15}H_{33}N + 2HCl + PbCl_4$. Weingelbe Krystalle (G., WISSMÜLLER, *J. pr.* [2] **90**, 506). — $2C_{15}H_{33}N + 2HCl + TeCl_4$. Gelbgrüne monokline Krystalle (G., FLURY, *Z. anorg. Ch.* **86**, 174). — $2C_{15}H_{33}N + 2HBr + TeBr_4$. Gelbrot, monoklin (G., FL., *Z. anorg. Ch.* **86**, 183). — $2C_{15}H_{33}N + 2HCl + PdCl_2$. Rotbraune Blättchen (G., FELLNER, *Z. anorg. Ch.* **95**, 139). — $2C_{15}H_{33}N + 2HBr + PdBr_2$. Dunkelrotbraune Blättchen (G., F., *Z. anorg. Ch.* **95**, 151). — $2C_{15}H_{33}N + 2HCl + PdCl_4$. Braunrote Krystalle (G., F., *Z. anorg. Ch.* **95**, 149). — $2C_{15}H_{33}N + 2HBr + PdBr_4$. Dunkelgrüne Nadeln (G., F., *Z. anorg. Ch.* **95**, 158). — $2C_{15}H_{33}N + 2HCl + OsCl_4$. Strohgelbe oder orangegelbe monokline Krystalle (aus Alkohol) (G., MEHLER, *Z. anorg. Ch.* **89**, 336). — $2C_{15}H_{33}N + 2HBr + OsBr_4$. Dunkelrotbraune Krystalle (G., ME., *Z. anorg. Ch.* **89**, 321). — $C_{15}H_{33}N + 2HCl + IrCl_4$. Schwarzbraune Krystalle (G., OTTENSTEIN, *Z. anorg. Ch.* **89**, 348). — $2C_{15}H_{33}N + 2HBr + PtBr_4$. Rote Prismen; ziemlich schwer löslich in den üblichen Lösungsmitteln (G., RAUSCH, *J. pr.* [2] **88**, 415).

Tetraisoamylammoniumhydroxyd $C_{20}H_{45}ON = (C_5H_{11})_4N\cdot OH$ *(S. 183)*. — $C_{20}H_{44}N\cdot I$. F: 83°; D_4^{95}: 1,0914; D_4^{120}: 1,0748; Oberflächenspannung bei 99,5°: 26,40 dyn/cm (WALDEN, *C.* **1914** I, 1800). Bei 25° lösen 100 g Wasser 0,7 g, 100 g Chloroform 210,8 g (PEDDLE, TURNER, *Soc.* **103**, 1205). Ebullioskopisches Verhalten in Chloroform: TURNER, *Soc.* **99**, 892. Kryoskopisches Verhalten der reinen Substanz und einiger Gemische mit Jod in Bromoform: T., *Soc.* **101**, 1928; T., ENGLISH, *Soc.* **105**, 1803. Elektrische Leitfähigkeit in verschiedenen organischen Flüssigkeiten: W., *C.* **1913** II, 331; **1914** I, 219, 451. — $C_{20}H_{44}N\cdot I + 3I_2$(?). Dunkelgrüne Prismen (aus Chloroform) (T., E., *Soc.* **105**, 1803).

Ameisensäure-diisoamylamid, N.N-Diisoamyl-formamid, Formyldiisoamylamin $C_{11}H_{23}ON = (C_5H_{11})_2N\cdot CHO$ *(S. 184)*. *B.* Man verseift Diisoamyl-oxamidsäureäthylester in Alkohol mit Natriumäthylat und erhitzt die rohe Diisoamyl-oxamidsäure

(ATKINSON, *Soc.* **105**, 1295). — Flüssigkeit. Kp_{14}: 135°. — $2C_{11}H_{23}ON + 2HCl + PtCl_4$. Gelbrote Krystalle. F: 140—141°.

Essigsäure-isoamylamid, N-Isoamyl-acetamid, Acetylisoamylamin $C_7H_{15}ON = C_5H_{11}\cdot NH\cdot CO\cdot CH_3$ *(S. 184)*. Kp: 220—224° (DEHN, *Am. Soc.* **34**, 1404). — $C_7H_{15}ON + HCl$. Hygroskopische Nadeln.

Oxalsäure-bis-isoamylamid, N.N'-Diisoamyl-oxamid $C_{12}H_{24}O_2N_2 = C_5H_{11}\cdot NH\cdot CO\cdot CO\cdot NH\cdot C_5H_{11}$ *(S. 184)*. F: 139° (CHABLAY, *A. ch.* [9] **1**, 498).

Oxalsäure - äthylester - diisoamylamid, Diisoamyl - oxamidsäureäthylester $C_{14}H_{27}O_3N = (C_5H_{11})_2N\cdot CO\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus Diisoamylamin und Oxalsäurediäthylester beim Kochen (ATKINSON, *Soc.* **105**, 1295). — Flüssigkeit. Kp_{10}: 166—167°.

Oxalsäure-amid-diisoamylamid, N.N-Diisoamyl-oxamid $C_{12}H_{24}O_2N_2 = (C_5H_{11})_2N\cdot CO\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Aus Diisoamyl-oxamidsäureäthylester und konzentriertem wäßrigem Ammoniak (ATKINSON, *Soc.* **105**, 1295). — Nadeln. F: 182°.

N-Isoamyl-harnstoff $C_6H_{14}ON_2 = C_5H_{11}\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$ *(S. 185)*. Liefert bei der Einw. von HNO_2 N-Nitroso-N-isoamyl-harnstoff und andere Produkte (WERNER, *Soc.* **115**, 1100).

Kohlensäure - chlorid - diisoamylamid, Diisoamyl - carbamidsäurechlorid $C_{11}H_{22}ONCl = (C_5H_{11})_2N\cdot COCl$. *B.* Man verseift Diisoamyl-oxamidsäureäthylester mit alkoh. Natriumäthylatlösung, setzt die rohe Säure in Chloroform mit PCl_5 um und erhitzt das erhaltene Produkt unter 14 mm Druck auf 130—140° (ATKINSON, *Soc.* **105**, 1296). — Öl. Kp_{14}: 147—149°.

N.N-Dipropyl-N'.N'-diisoamyl-harnstoff $C_{17}H_{36}ON_2 = (C_5H_{11})_2N\cdot CO\cdot N(CH_2\cdot CH_2\cdot CH_3)_2$. *B.* Aus Dipropyl-carbamidsäurechlorid und Diisoamylamin in Äther (ATKINSON, *Soc.* **105**, 1294). — Flüssigkeit. Kp_{12}: 185°.

N.N.N'.N'-Tetraisoamyl-harnstoff $C_{21}H_{44}ON_2 = (C_5H_{11})_2N\cdot CO\cdot N(C_5H_{11})_2$ *(S. 186)*. *B.* Aus Diisoamyl-carbamidsäurechlorid und Diisoamylamin (ATKINSON, *Soc.* **105**, 1296). — Zähe Flüssigkeit. Kp: 182—183° (vgl. die abweichende Angabe des *Hptw.*).

O - Äthyl - N.N - diisoamyl - isoharnstoff $C_{13}H_{28}ON_2 = (C_5H_{11})_2N\cdot C(:NH)\cdot O\cdot C_2H_5$ *(S. 186)*. Gleichgewicht der Reaktion $(C_5H_{11})_2N\cdot CN + C_2H_5\cdot OH \rightleftarrows (C_5H_{11})_2N\cdot C(:NH)\cdot O\cdot C_2H_5$ in Gegenwart von Natriumäthylat bei 25° und 100°: MARSHALL, ACREE, *Am.* **49**, 154.

Diisoamylcyanamid $C_{11}H_{22}N_2 = (C_5H_{11})_2N\cdot CN$ *(S. 186)*. *B.* Aus technischem Dinatriumcyanamid und Isoamylbromid in siedendem absolutem Alkohol (TRAUBE, ENGELHARDT, *B.* **44**, 3151). — Kp_{14}: 134° (TR., E.). — Gibt mit 25%iger Salzsäure bei 140—150° unter Druck Diisoamylamin (TR., E.). Gleichgewicht der Reaktion $(C_5H_{11})_2N\cdot CN + C_2H_5\cdot OH \rightleftarrows (C_5H_{11})_2N\cdot C(:NH)\cdot O\cdot C_2H_5$ in Gegenwart von Natriumäthylat bei 25° und 100°: MARSHALL, ACREE, *Am.* **49**, 154.

Isoamylisothiocyanat, Isoamylsenföl $C_6H_{11}NS = C_5H_{11}\cdot N:CS$ *(S. 186)*. *B.* Aus isoamyl-dithiocarbamidsaurem Kalium und Kohlensäureäthylester-chlorid in Alkohol unter Kühlung (STIEGER, *M.* **37**, 640). — Gelbe, senfölartig und nach Jasmin riechende Flüssigkeit. Kp: 182—185°.

Dithiokohlensäure - dimethylester - isoamylimid $C_8H_{17}NS_2 = C_5H_{11}\cdot N:C(S\cdot CH_3)_2$ *(S. 186)*. n_D^{16}: 1,52271 (DELÉPINE, *A. ch.* [8] **25**, 559).

Dithiokohlensäure - diäthylester - isoamylimid $C_{10}H_{21}NS_2 = C_5H_{11}\cdot N:C(S\cdot C_2H_5)_2$ *(S. 186)*. $D_4^{15,5}$: 0,96642; $n_D^{15,5}$: 1,51303 (DELÉPINE, *A. ch.* [8] **25**, 559).

Schwefelsäure-mono-isoamylamid, Isoamylamin-N-sulfonsäure, N-Isoamyl-sulfamidsäure $C_5H_{13}O_3NS = C_5H_{11}\cdot NH\cdot SO_3H$ *(S. 187)*. *B.* Beim Kochen von Isoamylamin mit einer wäßr. Lösung von Kaliumfluorsulfonat (TRAUBE, BREHMER, *B.* **52**, 1291). — Krystalle. F: 188°.

Schwefelsäure-mono-diisoamylamid, Diisoamylamin-N-sulfonsäure, N.N-Diisoamyl-sulfamidsäure $C_{10}H_{23}O_3NS = (C_5H_{11})_2N\cdot SO_3H$ *(S. 187)*. *B.* Aus Diisoamylamin in Chloroform und dem Einwirkungsprodukt von SO_3 auf NaCl (TRAUBE, *B.* **46**, 2519). — F: 123°[1]).

Salpetrigsäure-methylisoamylamid, N-Nitroso-methylisoamylamin, Methyl-isoamylnitrosamin $C_6H_{14}ON_2 = C_5H_{11}\cdot N(NO)\cdot CH_3$ *(S. 187)*. Kp: 208—209°. D^{15}: 0,917 (LÖFFLER, *B.* **43**, 2043).

N-Nitroso-N-isoamyl-harnstoff $C_6H_{13}O_2N_3 = C_5H_{11}\cdot N(NO)\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Aus N-Isoamyl-harnstoff und $NaNO_2$ in 30%iger Essigsäure (WERNER, *Soc.* **115**, 1101). — Gelbliche Krystalle. F: 74°. — Gibt mit Kalilauge 4-Diazo-2-methyl-butan.

[1]) Die Ursache der Schmelzpunkts-Differenz gegenüber der Angabe des *Hptw.* ist unaufgeklärt. Nach TRAUBE (Priv.-Mitt.) bildete in beiden Fällen käufliches Diamylamin die Ausgangssubstanz.

Phosphorigsäure-dichlorid-diisoamylamid $C_{10}H_{22}NCl_2P = (C_5H_{11})_2N\cdot PCl_2$. *B.* Aus 2 Mol Diisoamylamin mit 1 Mol PCl_3 (MICHAELIS, *A.* **326**, 157). — Flüssig. Kp_8: 140°.

Phosphorsäure-diäthylester-isoamylamid $C_9H_{22}O_3NP = C_5H_{11}\cdot NH\cdot PO(O\cdot C_2H_5)_2$. *B.* Aus Phosphorsäure-dichlorid-isoamylamid und Natriumäthylat (MICHAELIS, *A.* **407**, 297). — Gelbliches Öl. Kp_{25}: 185°.

Phosphorsäure-tris-isoamylamid $C_{15}H_{36}ON_3P = (C_5H_{11}\cdot NH)_3PO$. *B.* Aus Isoamylamin und $POCl_3$ in Äther (MICHAELIS, *A.* **407**, 302). — Dicke farblose Flüssigkeit.

Phosphorsäure-dichlorid-diisoamylamid $C_{10}H_{22}ONCl_2P = (C_5H_{11})_2N\cdot POCl_2$ *(S. 188)*.
S. 188, Z. 3 v. o. nach „*B.* **29**, 713" *füge ein* „M., *A.* **326**, 179, 186".
S. 188, Z. 4 v. o. nach „1,0804" *füge ein* „n: 1,4648".

Thiophosphorsäure-O.O-dimethylester-diisoamylamid $C_{12}H_{28}O_2NSP = (C_5H_{11})_2N\cdot PS(O\cdot CH_3)_2$. Öl. Kp_{13}: 118—121°; D^{15}: 1,0024 (MICHAELIS, *A.* **326**, 213).

Thiophosphorsäure-dichlorid-diisoamylamid $C_{10}H_{22}NCl_2SP = (C_5H_{11})_2N\cdot PSCl_2$ *(S. 188)*.
S. 188, Z. 7. v. o. statt „*B.* **29**, 715" *lies* „*B.* **29**, 714; M., *A.* **326**, 209, 213".

Thiophosphorsäure-tris-isoamylamid $C_{15}H_{36}N_3SP = (C_5H_{11}\cdot NH)_3PS$. *B.* Aus $PSCl_3$ und Isoamylamin in Äther (MICHAELIS, *A.* **326**, 208). — Öl. — Beim Erhitzen entsteht Thiometaphosphorsäure-isoamylamid-isoamylimid (M., *A.* **407**, 305).

Thiometaphosphorsäure-isoamylamid-isoamylimid $C_{10}H_{23}N_2SP = C_5H_{11}\cdot N{:}PS\cdot NH\cdot C_5H_{11}$. *B.* Aus Thiophosphorsäure-tris-isoamylamid beim Erhitzen (MICHAELIS, *A.* **407**, 305). — Nadeln (aus Äther). F: 90°. Ziemlich leicht löslich in Äther.

6. Amine $C_6H_{15}N$.

1. ***1-Amino-hexan, prim.-n-Hexylamin*** $C_6H_{15}N = CH_3\cdot[CH_2]_5\cdot NH_2$ *(S. 188)*. *B.* Aus n-Capronsäurenitril durch Reduktion mit Natrium und Alkohol (v. BRAUN, *A.* **382**, 21; v. BR., SOBECKI, *B.* **43**, 3599). — F: —19°; Kp_{742}: 129—130°; D_4^0: 0,7855; D_4^{25}: 0,763; D_4^{40}: 0,749; Oberflächenspannung zwischen —18° (28,0) und +124,5° (16,5 dyn/cm): JAEGER, *Z. anorg. Ch.* **101**, 95. — Physiologische Wirkung: BARGER, DALE, *C.* **1911** I, 28. — Hydrochlorid. Blättchen. F: 219° (v. BR., S.). — Perchlorat. Explodiert beim Eintragen in ein auf 278° erhitztes Reagensglas (DATTA, CHATTERJEE, *Soc.* **115**, 1008). — Chloroplatinat. Gelbe Blättchen. F: 236—238° (Zers.) (v. BR., S.).

1-Dimethylamino-hexan, Dimethyl-n-hexyl-amin $C_8H_{19}N = CH_3\cdot[CH_2]_5\cdot N(CH_3)_2$. *B.* Man erhitzt salzsaures n-Hexylamin mit überschüssigem 40%igem Formaldehyd im Rohr auf 125° (CLARKE, *Soc.* **103**, 1697). Aus Trimethyl-n-hexyl-ammoniumhydroxyd bei der Destillation, neben anderen Verbindungen (v. BRAUN, *A.* **382**, 23). — Farblose Flüssigkeit. Kp_{786}: 146—147° (CL.). — Geschwindigkeit der Reaktion mit Bromessigsäureäthylester in Alkohol bei 0°: CL. — $2C_8H_{19}N + 2HCl + PtCl_4$. F: 126—127°. Leicht löslich in heißem Wasser (v. BR.). — Pikrat. F: 101° (v. BR.), 100° (CL.).

Trimethyl-n-hexyl-ammoniumhydroxyd $C_9H_{23}ON = CH_3\cdot[CH_2]_5\cdot N(CH_3)_3\cdot OH$. Feste Masse (v. BRAUN, *A.* **382**, 22). — Liefert bei der Destillation α-Hexylen, Dimethyl-n-hexyl-amin, Methanol und Trimethylamin. — $C_9H_{22}N\cdot I$. F: 167°.

Di-n-hexylamin $C_{12}H_{27}N = CH_3\cdot[CH_2]_5\cdot NH\cdot[CH_2]_5\cdot CH_3$. Kp: 192—195° (MAILHE, *C. r.* **166**, 996; *A. ch.* [9] **13**, 192). — Beim Leiten der Dämpfe über fein verteiltes Nickel bei 350—360° entstehen Capronitril und Wasserstoff, daneben Hexylen und etwas Tri-n-hexyl-amin.

Tri-n-hexyl-amin $C_{18}H_{39}N = (CH_3\cdot[CH_2]_5)_3N$ *(S. 188)*. *B.* Entsteht in geringer Menge beim Leiten von Di-n-hexyl-amin über Nickel bei 350—360° (MAILHE, *C. r.* **166**, 996; *A. ch.* [9] **13**, 192). — Beim Leiten der Dämpfe über fein verteiltes Nickel bei 360—380° entsteht Capronitril neben Hexylen, Wasserstoff und wenig Hexan.

2. ***2-Amino-hexan*** $C_6H_{15}N = CH_3\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH(NH_2)\cdot CH_3$.

5-Chlor-2-amino-hexan $C_6H_{14}NCl = CH_3\cdot CHCl\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH(NH_2)\cdot CH_3$ *(S. 190)*. Kinetik der Umlagerung in 2.5-Dimethyl-pyrrolidin in wäßr. Natronlauge bei 0° und 25°: FREUNDLICH, RICHARDS, *Ph. Ch.* **79**, 695.

3. ***3-Amino-hexan*** $C_6H_{15}N = CH_3\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH(NH_2)\cdot CH_2\cdot CH_3$.

3-Methylamino-hexan $C_7H_{17}N = CH_3\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH(NH\cdot CH_3)\cdot CH_2\cdot CH_3$. *B.* Bei der Einw. von Natrium auf ein Gemisch von Äthylpropylketon und Methylamin in absol. Alkohol (LÖFFLER, *B.* **43**, 2047). — Flüssigkeit. Kp_{754}: 126—128°; D^{20}: 0,761. — Gibt mit NaOBr-Lösung ein Produkt, das bei der Einw. von konz. Schwefelsäure in 1-Methyl-2-äthyl-pyrrolidin übergeht. — Chloroplatinat. Fleischfarbiges Krystallpulver (aus Alkohol + Äther). F: 162—163°.

N.N'-Bis-[α-äthyl-butyl]-harnstoff $C_{13}H_{28}ON_2 = CH_3\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH(C_2H_5)\cdot NH\cdot CO\cdot NH\cdot CH(C_2H_5)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_3$. *B.* Man erhitzt α-Äthyl-n-valeramid mit Brom und Natronlauge auf dem Wasserbad (PYMAN, *Soc.* **103**, 857). — F: 220—222° (korr.).

4. ***5-Amino-2-methyl-pentan, Isohexylamin*** $C_6H_{15}N = (CH_3)_2CH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot NH_2$ *(S. 191)*. Kp_{751}: 123°; D_4^0: 0,780; D_4^{20}: 0,758; D_4^{30}: 0,753. Oberflächenspannung zwischen —75° (30,8) und +121° (15,9 dyn/cm): JAEGER, *Z. anorg. Ch.* **101**, 95.

5-Dimethylamino-2-methyl-pentan, Dimethylisohexylamin $C_8H_{19}N = (CH_3)_2CH\cdot [CH_2]_3\cdot N(CH_3)_2$. *B.* Beim Erhitzen von salzsaurem Isohexylamin mit Formaldehyd (CLARKE, *Soc.* **103**, 1698). — Farblose Flüssigkeit. Kp_{766}: 139—140°. Löslich in Wasser. — Geschwindigkeit der Reaktion mit Bromessigsäureäthylester in Alkohol bei 0°: CL. — Pikrat. F: 132°.

7. Amine $C_7H_{17}N$.

1. ***1-Amino-heptan, prim.-n-Heptylamin*** $C_7H_{17}N = CH_3\cdot [CH_2]_6\cdot NH_2$ *(S. 193)*. E: —23,0°; Kp_{760}: 155,25° (TIMMERMANS, MATTAAR, *Bl. Soc. chim. Belg.* **30**, 217; *C.* **1921** III, 1266). Dichte und Oberflächenspannung wurden von JAEGER (*Z. anorg. Ch.* **101**, 96) an einem bei —18° schmelzenden und zwischen 152° und 154° siedenden Präparat gemessen. — Physiologische Wirkung: BARGER, DALE, *C.* **1911** I, 28. — Perchlorat. Explodiert beim Eintragen in ein auf 265° erhitztes Reagensglas (DATTA, CHATTERJEE, *Soc.* **115**, 1008).

1-Methylamino-heptan, Methyl-n-heptyl-amin $C_8H_{19}N = CH_3\cdot [CH_2]_6\cdot NH\cdot CH_3$. *B.* Aus Methyl-n-heptyl-cyanamid beim Kochen mit 33%iger Schwefelsäure und Alkohol (v. BRAUN, *A.* **382**, 26). — Flüssigkeit. Kp: 168°. Schwer löslich in Wasser. — $2C_8H_{19}N + 2HCl + PtCl_4$. Orangefarbige Blättchen (aus Wasser). F: 168°. — Pikrat. F: 97°.

1-Dimethylamino-heptan, Dimethyl-n-heptyl-amin $C_9H_{21}N = CH_3\cdot [CH_2]_6\cdot N(CH_3)_2$. *B.* Aus n-Heptylbromid und 2 Mol Dimethylamin in Alkohol bei 100° im Rohr (CLARKE, *Soc.* **103**, 1697). Aus Trimethyl-n-heptyl-ammoniumhydroxyd bei der Destillation (v. BRAUN, *A.* **382**, 25). — Farblose Flüssigkeit von intensivem Geruch. Kp: 172° (v. BR.); Kp_{766}: 170° (korr.) (CL.). Schwer löslich in Wasser (v. BR.). — Geschwindigkeit der Reaktion mit Bromessigsäureäthylester in Alkohol bei 0°: CL. — $2C_9H_{21}N + 2HCl + PtCl_4$. Rotgelbe Nadeln (aus Wasser). F: 139° (v. BR.). — Pikrat. F: 75° (CL.), 83° (v. BR.).

Trimethyl-n-heptyl-ammoniumhydroxyd $C_{10}H_{25}ON = CH_3\cdot [CH_2]_6\cdot N(CH_3)_3\cdot OH$. *B.* Man setzt n-Heptyljodid mit Trimethylamin um und behandelt das entstandene Jodid mit feuchtem Ag_2O (v. BRAUN, *A.* **382**, 24). — Krystalline Masse. — Liefert bei der Destillation Dimethyl-n-heptyl-amin neben anderen Verbindungen. — $C_{10}H_{24}N\cdot I$. Blättchen (aus Alkohol + Äther). F: 145°.

N.N'-Di-n-heptyl-thioharnstoff $C_{15}H_{32}N_2S = CH_3\cdot [CH_2]_6\cdot NH\cdot CS\cdot NH\cdot [CH_2]_6\cdot CH_3$ *(S. 194)*. Gibt beim Erhitzen in Paraffinöl bei Gegenwart von Kupferpulver auf 280° Caprylsäurenitril (BAYER & Co., D. R. P. 259363; *C.* **1913** I, 1741; *Frdl.* **11**, 204).

N-Methyl-N-n-heptyl-harnstoff $C_9H_{20}ON_2 = CH_3\cdot [CH_2]_6\cdot N(CH_3)\cdot CO\cdot NH_2$. Blättchen (aus Äther + Ligroin). F: 100°. Ziemlich schwer löslich in kaltem Äther, unlöslich in Ligroin (v. BRAUN, *A.* **382**, 26).

Methyl-n-heptyl-cyanamid $C_9H_{18}N_2 = CH_3\cdot [CH_2]_6\cdot N(CH_3)\cdot CN$. *B.* Aus Dimethyl-n-heptyl-amin und Bromcyan in Äther (v. BRAUN, *A.* **382**, 26). — Farblose Flüssigkeit. Kp_{15}: 142°.

2. ***4-Amino-heptan, [α-Propyl-butyl]-amin*** $C_7H_{17}N = (CH_3\cdot CH_2\cdot CH_2)_2CH\cdot NH_2$ *(S. 195)*. *B.* Aus Dipropylcarbinol und NH_3 in Gegenwart von ThO_2 bei 350—380° (MAILHE, *Bl.* [4] **15**, 327). Aus Dipropylketoxim und Wasserstoff in Gegenwart von Nickel bei 200° (M.). Man schüttelt N-Brom-α-propyl-n-valeramid mit überschüssiger 10%iger wäßr. Natronlauge (PYMAN, *Soc.* **103**, 859). — $C_7H_{17}N + HCl$. Nadeln (aus Wasser). F: 246—247° (korr.) (P.). Leicht löslich in kaltem Wasser, sehr leicht in Alkohol (P.). — $2C_7H_{17}N + 2HCl + PtCl_4$. Tafeln (aus Wasser). Zersetzt sich bei ca. 235° (korr.). Leicht löslich in heißem Wasser (P.).

4-Methylamino-heptan $C_8H_{19}N = (CH_3\cdot CH_2\cdot CH_2)_2CH\cdot NH\cdot CH_3$. *B.* Bei der Einw. von Natrium auf Dipropylketon und Methylamin in absol. Alkohol (LÖFFLER, *B.* **43**, 2038). — Kp: 148°. D^{15}: 0,770. — Gibt mit NaOBr-Lösung ein Produkt, das bei der Einw. von konz. Schwefelsäure in 1-Methyl-2-propyl-pyrrolidin übergeht. — $C_8H_{19}N + HCl + AuCl_3$. Gelbe Nadeln (aus Wasser). F: 99°. — $2C_8H_{19}N + 2HCl + PtCl_4$. Orangefarbene Blättchen (aus Wasser). F: 193—195°. — Pikrat. F: 96°.

Bis-[α-propyl-butyl]-amin $C_{14}H_{31}N = [(CH_3\cdot CH_2\cdot CH_2)_2CH]_2NH$. *B.* Entsteht in geringer Menge aus Dipropylketoxim und Wasserstoff in Gegenwart von Nickel bei 200° (MAILHE, *Bl.* [4] **15**, 328). — Kp: 230°.

[α-Propyl-butyl]-carbamidsäuremethylester $C_9H_{19}O_2N = (CH_3\cdot CH_2\cdot CH_2)_2CH\cdot NH\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Aus N-Brom-α-propyl-n-valeramid und Natriummethylat in Methanol (PYMAN, *Soc.* **103**, 861). — Nadeln. F: 45—46° (korr.). Kp: 223°. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Äther.

[α-Propyl-butyl]-carbamidsäureäthylester $C_{10}H_{21}O_2N = (CH_3\cdot CH_2\cdot CH_2)_2CH\cdot NH\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Analog dem Methylester (PYMAN, *Soc.* **103**, 861). — F: 29—30° (korr.). Kp: 230—231°.

N-[α-Propyl-butyl]-harnstoff $C_8H_{18}ON_2 = (CH_3\cdot CH_2\cdot CH_2)_2CH\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Man schüttelt [α-Propyl-butyl]-isocyanat mit 10%igem wäßrigem Ammoniak (PYMAN, *Soc.* **103**, 860). — Nadeln (aus Alkohol). F: 173° (korr.).

N.N'-Bis-[α-propyl-butyl]-harnstoff $C_{15}H_{32}ON_2 = (CH_3\cdot CH_2\cdot CH_2)_2CH\cdot NH\cdot CO\cdot NH\cdot CH(CH_2\cdot CH_2\cdot CH_3)_2$. *B.* Beim Erhitzen von 1 Mol α-Propyl-n-valeramid mit 0,5 Mol Brom in 10%iger wäßr. Natronlauge oder mit 1 Mol N-Brom-α-propyl-n-valeramid und 1 Mol 10%iger wäßr. Natronlauge (PYMAN, *Soc.* **103**, 856, 858). Beim Kochen von [α-Propyl-butyl]-isocyanat mit wäßr. Natronlauge (P., *Soc.* **103**, 860). — Nadeln (aus Alkohol). F: 239—241° (korr.). Unlöslich in siedendem Wasser, schwer löslich in Äther, leicht in heißem Alkohol. Unlöslich in verd. Säuren und Alkalien.

N-[α-Propyl-butyl]-N'-[α-propyl-n-valeryl]-harnstoff $C_{16}H_{32}O_2N_2 = (CH_3\cdot CH_2\cdot CH_2)_2CH\cdot NH\cdot CO\cdot NH\cdot CO\cdot CH(CH_2\cdot CH_2\cdot CH_3)_2$. *B.* Man erhitzt [α-Propyl-butyl]-isocyanat mit α-Propyl-n-valeramid auf 200° (PYMAN, *Soc.* **103**, 860). — Prismen (aus Alkohol). F: 89° bis 90°. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in kaltem Alkohol, sehr leicht in Äther.

Isocyansäure-[α-propyl-butyl]-ester, [α-Propyl-butyl]-isocyanat $C_8H_{15}ON = (CH_3\cdot CH_2\cdot CH_2)_2CH\cdot N:CO$. *B.* Man schüttelt N-Brom-α-propyl-n-valeramid mit 1 Mol 10%iger wäßriger Natronlauge (PYMAN, *Soc.* **103**, 859). — Farbloses Öl. Kp: 171° (korr.). Ist mit Wasserdampf flüchtig und sehr beständig gegen heißes Wasser. Beim Kochen mit wäßr. Natronlauge entsteht N.N'-Bis-[α-propyl-butyl]-harnstoff. Liefert mit kaltem wäßr. Ammoniak N-[α-Propyl-butyl]-harnstoff. Beim Erhitzen mit α-Propyl-n-valeramid auf 200° entsteht N-[α-Propyl-butyl]-N'-[α-propyl-n-valeryl]-harnstoff.

3. ***6-Amino-2-methyl-hexan*** $C_7H_{17}N = (CH_3)_2CH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot NH_2$. *B.* Man reduziert Isoamylacetonitril mit Natrium und Alkohol (CLARKE, *Soc.* **103**, 1698). — Kp: 146° bis 147°. — Geschwindigkeit der Reaktion mit Bromessigsäureäthylester in Alkohol bei 0°: CL.

6-Dimethylamino-2-methyl-hexan $C_9H_{21}N = (CH_3)_2CH\cdot[CH_2]_4\cdot N(CH_3)_2$. *B.* Beim Erhitzen von salzsaurem 6-Amino-2-methyl-hexan mit Formaldehyd (CLARKE, *Soc.* **103**, 1698). — Farblose Flüssigkeit. Kp_{765}: 162°. Schwer löslich in Wasser. — Geschwindigkeit der Reaktion mit Bromessigsäureäthylester in Alkohol bei 0°: CL. — Pikrat. F: 86°.

4. ***3-Amino-3-äthyl-pentan*** $C_7H_{17}N = (C_2H_5)_3C\cdot NH_2$. *B.* Durch Reduktion von 3-Nitro-3-äthyl-pentan mit Zinn und Salzsäure (BEWAD, *B.* **26**, 137; *J. pr.* [2] **48**, 377). Durch Reduktion von 3-Hydroxylamino-3-äthyl-pentan *(Hptw. Bd. IV, S. 540)* mit Zink und Schwefelsäure (B., Ж. **32**, 531; *J. pr.* [2] **63**, 237). — $C_7H_{17}N + HCl$. Krystallpulver (aus Alkohol). Schmilzt nicht bis 260°. — $2C_7H_{17}N + 2HCl + PtCl_4$. Tafeln oder Nadeln (aus Alkohol + Äther). Zersetzt sich bei etwa 190°.

5. ***3-Amino-2.4-dimethyl-pentan, Diisopropylmethyl-amin*** $C_7H_{17}N = [(CH_3)_2CH]_2CH\cdot NH_2$. *B.* Aus Diisopropylcarbinol und NH_3 in Gegenwart von ThO_2 bei 350—380° (MAILHE, *Bl.* [4] **15**, 328). Aus Diisopropylketoxim und Wasserstoff in Gegenwart von Nickel bei 200° (M.). — Kp: 125°.

Bis-[diisopropylmethyl]-amin $C_{14}H_{31}N = [(CH_3)_2CH]_2CH\cdot NH\cdot CH[CH(CH_3)_2]_2$. *B.* Aus Diisopropylketoxim und Wasserstoff in Gegenwart von Nickel bei 200° (MAILHE, *Bl.* [4] **15**, 328). — Kp: 210—213°.

8. Amine $C_8H_{19}N$.

1. ***1-Amino-octan, prim.-n-Octylamin*** $C_8H_{19}N = CH_3\cdot[CH_2]_7\cdot NH_2$ *(S. 196)*. Physiologische Wirkung: BARGER, DALE, *C.* **1911 I**, 28.

1-Dimethylamino-octan, Dimethyl-n-octyl-amin $C_{10}H_{23}N = CH_3\cdot[CH_2]_7\cdot N(CH_3)_2$. *B.* Aus n-Octyljodid und 2 Mol Dimethylamin in Alkohol bei 100° (CLARKE, *Soc.* **103**, 1698). Aus Trimethyl-n-octyl-ammoniumhydroxyd bei der Destillation, neben anderen Produkten (v. BRAUN, *A.* **382**, 27). — Kp: 194° (v. BR.); Kp_{760}: 191° (CL.). Fast unlöslich in Wasser (CL.; v. BR.). — Geschwindigkeit der Reaktion mit Bromessigsäureäthylester in Alkohol bei 0°: CL. — $2C_{10}H_{23}N + 2HCl + PtCl_4$. Nadeln (aus Wasser). F: 120° (v. BR.). — Pikrat. F: 62—65° (v. BR.), 72° (CL.).

Trimethyl-n-octyl-ammoniumhydroxyd $C_{11}H_{27}ON = CH_3 \cdot [CH_2]_7 \cdot N(CH_3)_3 \cdot OH$ *(S. 196)*. *B.* Man erwärmt n-Octyljodid mit Trimethylamin und behandelt das erhaltene Jodid mit feuchtem Ag_2O (v. BRAUN, *A.* **382**, 27). — Feste Masse. — Liefert bei der Destillation Dimethyl-n-octylamin neben einem Octylen und n-Octylalkohol(?). — $C_{11}H_{26}N \cdot I$. Krystalle (aus Alkohol + Äther). F: 138°. Sehr leicht löslich in Alkohol.

7-Chlor-1-amino-octan, η-Chlor-n-octylamin $C_8H_{18}NCl = CH_3 \cdot CHCl \cdot [CH_2]_6 \cdot NH_2$. *B.* Beim Erhitzen des salzsauren 8-Amino-octanols-(2) mit rauchender Salzsäure im Rohr auf 100° (GABRIEL, *B.* **43**, 358). — Dickes Öl. Schwer löslich in Wasser. Ist im Vakuum unzersetzt destillierbar. — $2C_8H_{18}NCl + 2HCl + PtCl_4$. Blättchen. Färbt sich bei ca. 206° dunkel, schäumt bei ca. 210° auf. Sehr wenig löslich. — Pikrat. F: 95—97° nach vorherigem Sintern.

8-Chlor-1-amino-octan, ϑ-Chlor-n-octylamin $C_8H_{18}NCl = CH_2Cl \cdot [CH_2]_7 \cdot NH_2$. *B.* Beim Erhitzen von N-[ϑ-Chlor-n-octyl]-benzamid mit Salzsäure auf 150° (v. BRAUN, DEUTSCH, *B.* **46**, 231). — Das salzsaure Salz gibt beim Behandeln mit Alkali eine Verbindung $C_8H_{17}N$ (s. u.). — $2C_8H_{18}NCl + 2HCl + PtCl_4$. F: 193—194° (Zers.). Schwer löslich in Wasser.

Verbindung $C_8H_{17}N$. *B.* Beim Behandeln von salzsaurem ϑ-Chlor-n-octylamin mit Alkali (v. BR., D., *B.* **46**, 231). — Mit Wasserdampf flüchtig. — $2C_8H_{17}N + 2HCl + PtCl_4$. Gelb. F: 197°.

2. ***3-Amino-2-methyl-heptan*** $C_8H_{19}N = (CH_3)_2CH \cdot CH(NH_2) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3$. *B.* Durch Reduktion des Oxims des 2-Methyl-heptanons-(3) (WALLACH, *A.* **408**, 198). — Kp: 158—159°. — Das salzsaure Salz schmilzt bei 74—75° und ist löslich in Äther.

3-Ureido-2-methyl-heptan $C_9H_{20}ON_2 = (CH_3)_2CH \cdot CH(NH \cdot CO \cdot NH_2) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3$. F: 136—137° (WALLACH, *A.* **408**, 198).

3. ***7-Amino-2-methyl-heptan*** $C_8H_{19}N = (CH_3)_2CH \cdot [CH_2]_5 \cdot NH_2$. *B.* Aus Isohexylacetonitril durch Reduktion mit Natrium und Alkohol (CLARKE, *Soc.* **103**, 1699). — Kp: 167—168°.

7-Dimethylamino-2-methyl-heptan $C_{10}H_{23}N = (CH_3)_2CH \cdot [CH_2]_5 \cdot N(CH_3)_2$. *B.* Beim Erhitzen von salzsaurem 7-Amino-2-methyl-heptan mit Formaldehyd (CLARKE, *Soc.* **103**, 1699). — Farblose Flüssigkeit. Kp_{767}: 183—184°. Schwer löslich in Wasser. — Geschwindigkeit der Reaktion mit Bromessigsäureäthylester in Alkohol bei 0°: CL. — Pikrat. F: 69°.

9. Amine $C_9H_{21}N$.

1. ***1-Amino-nonan, prim.-n-Nonylamin*** $C_9H_{21}N = CH_3 \cdot [CH_2]_8 \cdot NH_2$ *(S. 198)*. *B.* Durch Reduktion von Pelargonsäurenitril mit Natrium und Alkohol (v. BRAUN, SOBECKI, *B.* **44**, 1469) oder mit Wasserstoff in Gegenwart von Nickel (MAILHE, *Bl.* [4] **23**, 235; *A. ch.* [9] **13**, 218). Man behandelt Ölsäure mit N_2O_4 in Petroläther, erhitzt das Reaktionsprodukt mit Wasser auf 160—170° und reduziert das hierbei entstehende 1-Nitro-nonan mit Zinn und Salzsäure (JEGOROW, *J. pr.* [2] **86**, 529). — Kp: 190—192° (M.), 201° (v. BR., S.). Ist flüchtig mit Wasserdampf und zieht an der Luft Wasser und CO_2 an (v. BR., S.). — Physiologische Wirkung: BARGER, DALE, *C.* **1911 I**, 28. — $2C_9H_{21}N + 2HCl + PtCl_4$. Zersetzt sich zwischen 205° und 207°. Kaum löslich in heißem Wasser (v. BR., S.). — Pikrat. F: 111° (v. BR., S.).

Di-n-nonylamin $C_{18}H_{39}N = (CH_3 \cdot [CH_2]_8)_2NH$. *B.* Durch Hydrierung von Pelargonsäurenitril in Gegenwart von Nickel (MAILHE, *Bl.* [4] **23**, 235; *A. ch.* [9] **13**, 218). — Krystalle. F: 29°.

9-Chlor-1-amino-nonan, ι-Chlor-n-nonylamin $C_9H_{20}NCl = CH_2Cl \cdot [CH_2]_8 \cdot NH_2$. *B.* Beim Erhitzen von N-[ι-Chlor-n-nonyl]-benzamid mit konz. Salzsäure auf 150° (v. BRAUN, DANZIGER, *B.* **45**, 1973). — Ist gegen Alkalien wenig beständig. — $2C_9H_{20}NCl + 2HCl + PtCl_4$. Gelb. Schwärzt sich bei 177°, zersetzt sich bei 193—195°. Kaum löslich in heißem Wasser.

2. ***4-Amino-2.6-dimethyl-heptan, Diisobutylmethyl-amin*** $C_9H_{21}N = [(CH_3)_2CH \cdot CH_2]_2CH \cdot NH_2$ *(S. 199)*. *B.* Aus Diisobutylketoxim und Wasserstoff in Gegenwart von Nickel bei 200° (MAILHE, *Bl.* [4] **15**, 328). — Kp: 164—166°.

Bis-diisobutylmethyl-amin $C_{18}H_{39}N = [(CH_3)_2CH \cdot CH_2]_2CH \cdot NH \cdot CH[CH_2 \cdot CH(CH_3)_2]_2$. *B.* Aus Diisobutylketoxim und Wasserstoff in Gegenwart von Nickel bei 200° (MAILHE, *Bl.* [4] **15**, 329). — Widerlich riechende Flüssigkeit. Kp: 248—251°.

10. Amine $C_{10}H_{23}N$.

1. ***8-Amino-2.6-dimethyl-octan, [γ.η-Dimethyl-n-octyl]-amin*** $C_{10}H_{23}N = (CH_3)_2CH \cdot [CH_2]_3 \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot NH_2$. *B.* Aus dem Nitril der 2.6-Dimethyl-heptan-

carbonsäure-(1) durch Reduktion (WALLACH, BEHNKE, *A.* **389**, 197). — Kp: 202—203°. D^{21}: 0,791. n_D^{21}: 1,4316.

Oxalsäure-bis-[γ.η-dimethyl-n-octyl]-amid $C_{22}H_{44}O_2N_2$ = {$(CH_3)_2CH\cdot[CH_2]_3\cdot CH(CH_3)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot NH\cdot CO$—}$_2$. Undeutliche Krystalle. F: 76—77°. Schwer löslich (W., B.).

2. ***2.6-Dimethyl-4-aminomethyl-heptan, β.β-Diisobutyl-äthylamin*** $C_{10}H_{23}N = (CH_3)_2CH\cdot CH_2\cdot CH(CH_2\cdot NH_2)\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Durch Reduktion von Diisobutylcyanessigsäureäthylester oder Diisobutylacetonitril mit Natrium und Alkohol (FREYLON, *A. ch.* [8] **19**, 565, 568). — Kp_{18}: 85—86°. Zieht aus der Luft CO_2 an. — $C_{10}H_{23}N + HCl$. Krystalle (aus siedendem Ligroin). F: 179—180°. Leicht löslich in heißem Wasser.

N-[β.β-Diisobutyl-äthyl]-harnstoff $C_{11}H_{24}ON_2 = (CH_3)_2CH\cdot CH_2\cdot CH(CH_2\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2)\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Aus salzsaurem β.β-Diisobutyl-äthylamin und KOCN (FREYLON, *A. ch.* [8] **19**, 569). — Krystalle (aus Petroläther). F: 84—85°. Löslich in Äther.

11. 1-Amino-undecan, prim.-n-Undecylamin $C_{11}H_{25}N = CH_3\cdot[CH_2]_{10}\cdot NH_2$

(S. 199). *B.* Aus n-Undecyl-carbamidsäuremethylester, -äthylester oder N.N'-Di-n-undecyl-harnstoff durch Destillation mit $Ca(OH)_2$ (CURTIUS, *J. pr.* [2] **89**, 519). Das salzsaure Salz entsteht beim Erhitzen von n-Undecyl-carbamidsäuremethylester mit konz. Salzsäure auf 110° oder von N.N'-Di-n-undecyl-harnstoff mit konz. Salzsäure auf 180—200° (C.). — Kp: 234° (C.). — Physiologische Wirkung: BARGER, DALE, *C.* **1911** I, 28. — $2C_{11}H_{25}N + 2HCl + PtCl_4$. Wird bei 190° dunkel und verkohlt, ohne zu schmelzen (C.).

n-Undecyl-carbamidsäuremethylester $C_{13}H_{27}O_2N = CH_3\cdot[CH_2]_{10}\cdot NH\cdot CO_2\cdot CH_3$ *(S. 200).* *B.* Aus Laurinsäureazid beim Kochen mit absol. Methanol (CURTIUS, *J. pr.* [2] **89**, 517). — F: 45°. Kp_{20}: 184°. Leicht löslich außer in Wasser.

n-Undecyl-carbamidsäureäthylester $C_{14}H_{29}O_2N = CH_3\cdot[CH_2]_{10}\cdot NH\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus Laurinsäureazid beim Kochen mit absol. Äthylalkohol (CURTIUS, *J. pr.* [2] **89**, 518). — F: ca. 30°. Kp_{12}: 178°.

N.N'-Di-n-undecyl-harnstoff $C_{23}H_{48}ON_2 = CH_3\cdot[CH_2]_{10}\cdot NH\cdot CO\cdot NH\cdot[CH_2]_{10}\cdot CH_3$. *B.* Aus Laurinsäureazid beim Erhitzen mit Wasser (CURTIUS, *J. pr.* [2] **89**, 518). — Nädelchen (aus Alkohol). F: 105°. Leicht löslich in Alkohol, Äther und Chloroform, unlöslich in Wasser.

12. Amine $C_{13}H_{29}N$.

1. ***1-Amino-tridecan, prim.-n-Tridecylamin*** $C_{13}H_{29}N = CH_3\cdot[CH_2]_{12}\cdot NH_2$ *(S. 201).* Physiologische Wirkung: BARGER, DALE, *C.* **1911** I, 28.

2. ***10-Amino-2.6-dimethyl-undecan*** $C_{13}H_{29}N = (CH_3)_2CH\cdot[CH_2]_3\cdot CH(CH_3)\cdot[CH_2]_3\cdot CH(NH_2)\cdot CH_3$. *B.* Aus dem Oxim des Hexahydropseudojonons durch Reduktion mit Natrium in absol. Alkohol (ISHIZAKA, *B.* **47**, 2456). — Kp_{14}: 125—126°. — $2C_{13}H_{29}N + 2HCl + PtCl_4$. Zersetzt sich langsam oberhalb 100°. Leicht löslich in Alkohol, schwer in Wasser.

13. 1-Amino-hexadecan, prim.-n-Hexadecylamin, Cetylamin $C_{16}H_{35}N = HC_3\cdot[CH_2]_{15}\cdot NH_2$.

Dimethylcetylamin $C_{18}H_{39}N = CH_3\cdot[CH_2]_{15}\cdot N(CH_3)_2$. *B.* Durch Destillation von Trimethylcetylammoniumhydroxyd (v. BRAUN, *A.* **382**, 31). — Farblose Flüssigkeit. Kp_{17}: 203—205°. — Chloroplatinat. Hellgelbe Flocken. F: 83°. Sehr wenig löslich in heißem Wasser. — Pikrat. F: 69°.

Trimethylcetylammoniumhydroxyd $C_{19}H_{43}ON = CH_3\cdot[CH_2]_{15}\cdot N(CH_3)_3\cdot OH$. *B.* Man behandelt das aus Cetyljodid und Trimethylamin gewonnene Trimethylcetylammoniumjodid mit feuchtem Ag_2O (v. BRAUN, *A.* **382**, 29). — Feste Masse. — Liefert bei der Destillation Cetylalkohol und Dimethylcetylamin. — $C_{19}H_{42}N\cdot I$. Nadeln (aus Alkohol). F: 222°.

Diäthylcetylamin $C_{20}H_{43}N = CH_3\cdot[CH_2]_{15}\cdot N(C_2H_5)_2$ *(S. 202).* *B.* Durch Behandlung von Triäthylcetylammoniumjodid mit Ag_2O in Alkohol und Abdestillieren des Alkohols (REYCHLER, *C.* **1913** II, 1376; **1914** I, 583). — Kp_{10-12}: 198—201°. Unlöslich in Wasser; löslich in Alkohol und Äther. — Hydrochlorid. Elektrische Leitfähigkeit in Wasser bei verschiedenen Verdünnungen und Temperaturen: R., *Bl. Soc. chim. Belg.* **27**, 221.

Triäthylcetylammoniumhydroxyd $C_{22}H_{49}ON = CH_3\cdot[CH_2]_{15}\cdot N(C_2H_5)_3\cdot OH$ *(S. 202).* *B.* Das Jodid entsteht durch Erhitzen von Triäthylamin mit Cetyljodid auf 130° (REYCHLER, *C.* **1913** II, 1376). — $C_{22}H_{48}N\cdot I$. Krystalle (aus Alkohol). F: 179—181°. Löslich in heißem Wasser, heißem Eisessig und kaltem Alkohol, unlöslich in Äther. Die wäßr. Lösungen sind

kolloidal. Elektrische Leitfähigkeit in Wasser zwischen 16,5° und 70°: R. — **Salz der Cetylsulfonsäure** $C_{22}H_{48}N \cdot O_3S \cdot C_{16}H_{33}$. *B.* Durch Erhitzen der alkoh. Lösung von Triäthylcetylammoniumjodid mit cetylsulfonsaurem Silber (R.). Wird bei 172—179° allmählich flüssig. Elektrische Leitfähigkeit in Wasser zwischen 28° und 80°: R.

14. 1-Amino-heptadecan, prim.-n-Heptadecylamin $C_{17}H_{37}N = CH_3 \cdot [CH_2]_{16} \cdot NH_2$ *(S. 202)*. *B.* Durch Reduktion des n-Heptadecylsäurenitrils mit Natrium und Alkohol (v. BRAUN, SOBECKI, *B.* **44**, 1473). — Krystalle. F: 48°. Kp: 322° bis 324°.

15. Amin $C_{27}H_{57}N = C_{27}H_{55} \cdot NH_2$ oder $C_{28}H_{59}N = C_{28}H_{57} \cdot NH_2$.

Heptakosyl-carbamidsäuremethylester oder Oktakosyl-carbamidsäuremethylester $C_{29}H_{59}O_2N = C_{27}H_{55} \cdot NH \cdot CO_2 \cdot CH_3$ oder $C_{30}H_{61}O_2N = C_{28}H_{57} \cdot NH \cdot CO_2 \cdot CH_3$. *B.* Aus Montansäureamid, 1 Mol Brom und 2 Atomen Natrium in siedendem Methanol (RYAN, ALGAR, *C.* **1913** II, 2051). — Krystalle (aus Alkohol). F: 73—74°. Unlöslich in Ligroin.

2. Monoamine $C_nH_{2n+1}N$.

1. Amino-äthen, Vinylamin $C_2H_5N = CH_2:CH \cdot NH_2$.

Trimethyl-vinyl-ammoniumhydroxyd, Neurin $C_5H_{13}ON = CH_2:CH \cdot N(CH_3)_3 \cdot OH$ *(S. 203)*. *B.* Aus Trimethyl-[β-brom-äthyl]-ammoniumbromid durch Erwärmen mit Barytwasser (SCHMIDT, SEEBERG, *C.* **1912** II, 1530). Zur Bildung durch Einw. von Silberoxyd auf Trimethyl-[β-brom-äthyl]-ammoniumbromid vgl. RENSHAW, *Am. Soc.* **34**, 1618. — Über die physiologische Wirkung vgl. P. TRENDELENBURG in A. HEFFTER, Handbuch der experimentellen Pharmakologie, Bd. I [Berlin 1923], S. 605; ferner BOEHM, *Ar. Pth.* **63**, 224; SAMELSON, *Ar. Pth.* **66**, 349; ABL, *Ar. Pth.* **74**, 145, 159; GUGGENHEIM, LÖFFLER, *Bio. Z.* **72**, 319. Giftwirkung auf das Wachstum von Weizenpflanzen: SCHREINER, REED, vgl. CAMERON, *J. phys. Chem.* **14**, 420. — Zum Nachweis von Neurin eignet sich das Perchlorat (s. unten). — **Chlorid.** Adsorption aus wäßr. Lösung durch Fasertonerde, Bolus und Blutkohle: FREUNDLICH, POSER, *C.* **1915** I, 778. — $C_5H_{12}N \cdot Br$. F: 194° (aus Alkohol + Äther) (RENSHAW, *Am. Soc.* **34**, 1618). — $C_5H_{12}N \cdot ClO_4$. Prismatische Krystalle. 100 cm³ Wasser lösen bei 20° 5,76 g, bei 14,5° 4,89 g; die Löslichkeit ist bei Gegenwart von $HClO_4$ geringer (HOFMANN, ROTH, HÖBOLD, METZLER, *B.* **43**, 2627; Ho., Hö., *B.* **44**, 1769). Explodiert beim Eintragen in ein auf 298° erhitztes Reagensrohr (DATTA, CHATTERJEE, *Soc.* **115**, 1009). — **Pikrolonat** $C_5H_{12}N \cdot C_{10}H_7O_5N_4$. Schmilzt bei 178° zu einer trüben Flüssigkeit, zersetzt sich bei ca. 230° (KOCH, *J. biol. Chem.* **15**, 51).

Trimethyl-[β-brom-vinyl]-ammoniumhydroxyd $C_5H_{12}ONBr = CHBr:CH \cdot N(CH_3)_3 \cdot OH$ *(S. 205)*. Zur Konstitution vgl. indessen HOFMANN, HÖBOLD, *B.* **44**, 1771. — $C_5H_{11}BrN \cdot ClO_4$. Platten. F: ca. 221°. 100 Tle. Wasser lösen bei 14° 2,65 Tle. Wird durch siedende $AgNO_3$-Lösung oder durch Ag_2O unter Wasser nicht verändert.

2. 3-Amino-propen-(1), Allylamin $C_3H_7N = CH_2:CH \cdot CH_2 \cdot NH_2$ *(S. 205)*. Zur Darstellung durch Spaltung von Allylsenföl mit Salzsäure vgl. PIERONI, PINOTTI, *G.* **45** II, 102. — D_4^0: 0,785; D_4^{25}: 0,757; D_4^{50}: 0,730 (JAEGER, *Z. anorg. Ch.* **101**, 90). Viscosität bei 25°: 0,003745 g/cm sec (MUSSELL, THOLE, DUNSTAN, *Soc.* **101**, 1011). Oberflächenspannung zwischen —75° (34,2 dyn/cm) und +50,5° (20,5 dyn/cm): J. Dielektr.-Konst. des Dampfes bei 99,7° und 1 Atm.: 1,0042 (POHRT, *Ann. Phys.* [4] **42**, 581). Magnetische Susceptibilität: PASCAL, *A. ch.* [8] **29**, 239. Einfluß auf das optische Drehungsvermögen von Cinchonidinnitrat in alkoh. Lösung: RIMBACH, VOLK, *Ph. Ch.* **77**, 402. — Allylamin gibt, mit bei 0° gesättigter Salzsäure auf 110—120° erhitzt, β-Chlor-propylamin (ABDERHALDEN, EICHWALD, *B.* **51**, 1316). — Physiologische Wirkung: PIAZZA, *C.* **1916** I, 1168.

$C_3H_7N + HBr$. *B.* Aus Allylamin und Acetylentetrabromid in Äther. Hygroskopische Nadeln. F: 91° (DEHN, *Am. Soc.* **34**, 289). — **Perchlorat.** Explodiert beim Eintragen in ein auf 262° erhitztes Reagensrohr (DATTA, CHATTERJEE, *Soc.* **115**, 1008). — **Nitrit.** Elektrische Leitfähigkeit in Wasser bei 20°: RÂY, DHAR, *Soc.* **103**, 15. — $C_3H_7N + HBr + AuBr_3$. Braun (GUTBIER, HUBER, *Z. anorg. Ch.* **85**, 372). — $C_3H_7N + HBr + HgBr_2$. F: 115° (DEHN, *Am. Soc.* **34**, 289). — $2C_3H_7N + 2HCl + TeCl_4$. Gelbe Blättchen (GU., FLURY, *Z. anorg. Ch.* **86**, 173). Zersetzt sich schnell an der Luft. — $2C_3H_7N + 2HBr + TeBr_4$. Rote monokline Krystalle (GU., FL., *Z. anorg. Ch.* **86**, 182). — $3C_3H_7N + CoCl_2$. *B.* Aus $CoCl_2$ und Allylamin

in absol. Alkohol (PIERONI, PINOTTI, *G.* **45** II, 103). Rötliche Nadeln. Löslich in absol. Alkohol. Gibt beim Erhitzen auf 140° alles Allylamin ab. Oxydiert sich an der Luft rasch. — $8C_3H_7N + CoCl_3$. *B.* Beim Durchleiten von Sauerstoff durch eine Lösung der Verbindung $3C_3H_7N + CoCl_2$ in absol. Alkohol (PIER., PIN., *G.* **45** II, 104). Rotviolettes Krystallpulver. Unlöslich in absol. Alkohol, sehr leicht löslich in Wasser mit roter Farbe. Zersetzt sich bei 120—140° ohne zu schmelzen. Kryoskopisches Verhalten in Wasser: PIER., PIN. Zersetzt sich beim Kochen mit Wasser. — $9C_3H_7N + 9HCl + NiCl_2$. Rötliche, sehr zerfließliche Blättchen (PIER., PIN., *G.* **44** II, 368). Färbt sich durch Spuren von Feuchtigkeit gelb, durch Erwärmen blau, beim Abkühlen wieder rötlich. Die Lösungen in Wasser und Alkohol sind grünlich. — $7C_3H_7N + NiCl_2$. Blaue Tafeln (PIER., PIN., *G.* **44** II, 370). Nur in Allylamin-Atmosphäre beständig; geht an der Luft in die grüne Verbindung $4C_3H_7N + NiCl_2$ über. — $5C_3H_7N + NiSO_4$. Blaue Krystalle (PIER., PIN., *G.* **44** II, 372). Geht an der Luft in die grüne Verbindung $3C_3H_7N + NiSO_4$ über. — $2C_3H_7N + 2HCl + PdCl_2$. Bräunlichrote Krystalle (GU., FELLNER, *Z. anorg. Ch.* **95**, 138). — $2C_3H_7N + 2HBr + PdBr_2$. Dunkelbraune Blättchen (GU., FE., *Z. anorg. Ch.* **95**, 151). — $2C_3H_7N + 2HCl + OsCl_4$. Rotbraune rhombische Blättchen (GU., MEHLER, *Z. anorg. Ch.* **89**, 335). — $2C_3H_7N + 2HBr + OsBr_4$. Dunkelrotbraunes Krystallpulver (GU., ME., *Z. anorg. Ch.* **89**, 321). — $2C_3H_7N + 2HCl + IrCl_4$. Dunkelrotbraune Nädelchen (aus verd. Salzsäure) (GU., OTTENSTEIN, *Z. anorg. Ch.* **89**, 347). — $2C_3H_7N + 2HBr + PtBr_4$. Rote, ziemlich leicht lösliche Kryställchen (GU., RAUSCH, *J. pr.* [2] **88**, 415). — $2C_3H_7N + 2HI + PtI_4$. Krystalle (DATTA, *Soc.* **103**, 428).

Neutrales Oxalat $2C_3H_7N + C_2H_2O_4$. Prismen (aus Alkohol). F: 181°; sehr leicht löslich in Wasser, unlöslich in organischen Flüssigkeiten (GLUUD, *Soc.* **103**, 946). — Saures Oxalat $C_3H_7N + C_2H_2O_4$. Prismen (aus Alkohol). F: 135—136°; leicht löslich in heißem Wasser oder Alkohol, in den meisten übrigen Lösungsmitteln unlöslich (GL., *Soc.* **103**, 944).

Dimethylallylamin $C_5H_{11}N = CH_2:CH\cdot CH_2\cdot N(CH_3)_2$ *(S. 206)*. *B.* Neben anderen Verbindungen bei der Destillation von Trimethylen-bis-trimethylammoniumhydroxyd (v. BRAUN, *A.* **386**, 295). — Pikrat $C_5H_{11}N + C_6H_3O_7N_3$. F: 100°.

Trimethylallylammoniumhydroxyd $C_6H_{15}ON = CH_2:CH\cdot CH_2\cdot N(CH_3)_3\cdot OH$ *(S. 206)*. — $C_6H_{14}N\cdot ClO_4$. Platten. Beginnt bei 90° zu schmelzen (HOFMANN, HÖBOLD, QUOOS, *A.* **386**, 312). 100 g Wasser lösen bei 15° 200,5 g.

Diäthylallylamin $C_7H_{15}N = CH_2:CH\cdot CH_2\cdot N(C_2H_5)_2$ *(S. 207)*. *B.* Bei der Reduktion von Diäthylallylcinnamylammoniumjodid (Syst. No. 1709) mit Natriumamalgam in Wasser (EMDE, SCHELLBACH, *Ar.* **249**, 121). — Riecht stechend. Kp_{760}: 112°. — $C_7H_{15}N + HCl + PtCl_2$. Gelbe Nädelchen. F: 189—190°. — $2C_7H_{15}N + 2HCl + PtCl_4$. Orangerote Krystalle (aus Wasser). F: 166°. Sehr leicht löslich in Wasser.

Methylpropylallylamin $C_7H_{15}N = CH_2:CH\cdot CH_2\cdot N(CH_3)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_3$. *B.* Bei der Reduktion von Methylpropylallylbenzylammoniumchlorid (Syst. No. 1695) mit Natriumamalgam in Wasser (EMDE, SCHELLBACH, *Ar.* **249**, 117). — Stechend riechende Flüssigkeit. Kp_{765}: 171—172°. — $2C_7H_{15}N + 2HCl + PtCl_4$. Rote Krystalle (aus alkoh. Salzsäure). F: 144° (Zers.).

Methoxymethyl-allylamin $C_5H_{11}ON = CH_2:CH\cdot CH_2\cdot NH\cdot CH_2\cdot O\cdot CH_3$. *B.* Aus Allylamin und Chlordimethyläther in Benzol unter Kühlung (MERCK, D. R. P. 273323; *C.* **1914** I, 1718; *Frdl.* **12**, 761). — Unangenehm riechende Flüssigkeit. $Kp_{7,5}$: 113°. Leicht löslich in verd. Salzsäure. — Beim Erwärmen der salzsauren Lösung tritt Formaldehydgeruch auf.

Ameisensäure-allylamid, N-Allyl-formamid, Formylallylamin $C_4H_7ON = CH_2:CH\cdot CH_2\cdot NH\cdot CHO$ *(S. 208)*. *B.* Man erhitzt 102 g Allylsenföl mit 53 g wasserfreier Ameisensäure unter Rückfluß auf dem Wasserbade (GLUUD, *Soc.* **103**, 941). — Kp: 215—216°. Leicht löslich in Wasser, Alkohol, Äther. — Gibt beim Erhitzen unter Druck auf 260° oder beim Destillieren über P_2O_5 oder $ZnCl_2$ Pyrrolderivate.

Chloressigsäureallylamid, Chloracetylallylamin $C_5H_8ONCl = CH_2:CH\cdot CH_2\cdot NH\cdot CO\cdot CH_2Cl$. *B.* Aus Allylamin und Chloracetylchlorid in Äther (HARRIES, PETERSEN, *B.* **43**, 635, 1758). — Öl. Erstarrt in Kältemischung krystallinisch. Kp_{14}: 110—112°. $D_{19,5}^{19,5}$: 1,1683. $n_\alpha^{19,5}$: 1,4862; $n_D^{19,5}$: 1,4892; $n_\gamma^{19,5}$: 1,5064. — Gibt beim Eintragen in konzentriertes wäßriges Ammoniak Aminoessigsäureallylamid; bei Einw. von flüssigem Ammoniak unter Druck entsteht außerdem Iminodiessigsäure-bis-allylamid (?).

Oxalsäure-monoallylamid, N-Allyl-oxamidsäure $C_5H_7O_3N = CH_2:CH\cdot CH_2\cdot NH\cdot CO\cdot CO_2H$. *B.* Aus dem Äthylester (S. 391) durch Schütteln mit 1 n-Natronlauge (GLUUD, *Soc.* **103**, 943). — Tafeln (aus Chloroform). F: 97—98°. Sehr leicht löslich in Wasser, Alkohol, Aceton, leicht in Äther, heißem Chloroform, Benzol, schwer in heißem Petroläther. — Beim Erhitzen des Kalium- oder Calciumsalzes entstehen Destillate, die Pyrrolreaktion geben. — Kaliumsalz. Tafeln (aus Alkohol). — $Ca(C_5H_6O_3N)_2 + 2H_2O$. Prismen (aus

Wasser). Wird bei 100° über P_2O_5 im Vakuum wasserfrei. — Allylaminsalz $C_3H_7N + C_5H_7O_3N$. *B.* Neben neutralem Allylaminoxalat beim Kochen von Allylsenföl mit wäßr. Oxalsäurelösung (G., *Soc.* **103**, 946). Tafeln (aus Aceton). F: 111—112°. Sehr leicht löslich in Wasser und heißem Alkohol, sehr wenig in Äther und Benzol.

Oxalsäure-äthylester-allylamid, N-Allyl-oxamidsäureäthylester $C_7H_{11}O_3N = CH_2:CH \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CO \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Aus äquimolekularen Mengen Allylamin und Oxalsäurediäthylester in Äther bei 0° (GLUUD, *Soc.* **103**, 943). — Schwach gelbe Flüssigkeit. Riecht nach Knoblauch. Kp: 252°. Schwerer als Wasser. Leicht löslich in organischen Flüssigkeiten, löslich in heißem Wasser.

Oxalsäure-bis-allylamid, N.N'-Diallyl-oxamid $C_8H_{12}O_2N_2 = CH_2:CH \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CO \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CH:CH_2$ *(S. 209)*. *B.* {Aus Allylamin .... (WALLACH, STRICKER, *B.* **13**, 513)}; GLUUD, *Soc.* **103**, 942). — Tafeln (aus Aceton). Ziemlich löslich in heißem Alkohol, Chloroform, Benzol, schwerer in heißem Wasser und in Äther, leicht löslich in warmer Essigsäure.

Allyl-carbamidsäureäthylester, N-Allyl-urethan $C_6H_{11}O_2N = CH_2:CH \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ *(S. 209)*. Zur Bildung aus Allylamin und Chlorameisensäureäthylester vgl. NIRDLINGER, ACREE, *Am.* **43**, 381. — Kp_{768}: 194,5—195° (unkorr.) (N., A.). — Durch Behandeln der Lösung in Eisessig mit 8—10%igem Ozon und Erhitzen der so erhaltenen Lösung auf dem Wasserbade entstehen Formaldehyd, Ameisensäure und Carbäthoxy-aminoacetaldehyd (HARRIES, DÜVEL, *B.* **47**, 3345).

Allyl-iminoaminomethansulfinsäure $C_4H_8O_2N_2S = CH_2:CH \cdot CH_2 \cdot N:C(NH_2) \cdot SO_2H$ bezw. $CH_2:CH \cdot CH_2 \cdot NH \cdot C(:NH) \cdot SO_2H$. Eine Verbindung, der vielleicht diese Formel zukommt, s. S. 392 bei Allylthioharnstoff.

Allyl-thiocarbamidsäure-O-methylester $C_5H_9ONS = CH_2:CH \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CS \cdot O \cdot CH_3$. *B.* Aus Allylsenföl durch Einw. von Methanol bei 110—120° (SCHNEIDER, CLIBBENS, HÜLLWECK, STEIBELT, *B.* **47**, 1249) oder von Natriummethylat (ROSHDESTWENSKI, Ж. **41**, 1449; *C.* **1910** I, 910). — Hellgelbe, schwach lauchartig riechende Flüssigkeit. Kp_{14}: 101—106° (SCH., CL., H., ST.); Kp_{27}: 121—122°; D_4^{20}: 1,0792; n_D^{20}: 1,5379 (R.). Schwer löslich in Kalilauge; mit Wasserdampf flüchtig (SCH., CL., H., ST.). — Das Silbersalz gibt mit Methyljodid in absol. Äther Thiokohlensäure-O.S-dimethylester-allylimid (SCH., CL., H., ST.). — AgC_5H_8ONS. Gelblichweiße Prismen (aus Chloroform + Alkohol). F: 157° (SCH., CL., H., ST.). Wird bei —10° fast farblos, bei 65° hellgelb, bei 100° citronengelb, beim Abkühlen wieder gelblichweiß (SCH., H., *B.* **47**, 1247).

Allyl-thiocarbamidsäure-O-äthylester, N-Allyl-thiourethan $C_6H_{11}ONS = CH_2:CH \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CS \cdot O \cdot C_2H_5$ *(S. 210)*. Siedet bei Atmosphärendruck unter teilweiser Zersetzung; Kp_{14}: 115—118° (SCHNEIDER, *B.* **45**, 2963). — Liefert beim Erhitzen mit 1 Mol β-Jod-propionsäure Allyl-thiocarbamidsäure-S-[β-carboxy-äthyl]-ester (s. u.) (LANGLET, *Öf. Sv.* **1892**, 165). Das Silbersalz gibt mit Äthyljodid in Äther bei ca. 100° Thiokohlensäure-O.S-diäthylester-allylimid (SCH.). Durch Einw. von Acetobromglucose in Chloroform auf das Silbersalz entsteht Tetraacetyl-allylthiourethan-glucosid (Syst. No. 2451) (SCH., CLIBBENS, HÜLLWECK, STEIBELT, *B.* **47**, 1261). — $AgC_6H_{10}ONS$. Prismatische Nädelchen (aus Chloroform + Äther). F: 170°; leicht löslich in Brombenzol, Äthyljodid, Äther; ist bei 0° fast farblos, bei 15° hellgelb, bei 30° citronengelb, wird beim Abkühlen wieder fast farblos (SCH., HÜLLWECK, *B.* **47**, 1246; vgl. SCH., *B.* **45**, 2964). Zersetzt sich an der Sonne oder beim Schmelzen unter Schwärzung.

Allyl-thiocarbamidsäure-O-propylester $C_7H_{13}ONS = CH_2:CH \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CS \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3$. *B.* Aus Allylsenföl und Propylalkohol bei 119—120° (SCHNEIDER, CLIBBENS, HÜLLWECK, STEIBELT, *B.* **47**, 1251). — Schwach gelbes, unangenehm lauchartig riechendes Öl. Kp_{12}: 119—123°. — $AgC_7H_{12}ONS$. Krystalle (aus Chloroform + Alkohol). F: 135°; leicht löslich in Chloroform, Äther, schwer in Alkohol, unlöslich in Wasser (SCH., C., H., ST.). Ist bei —10° farblos, bei 20° gelblichweiß, bei 65° hellgelb, bei 70° dunkelgelb; der Farbwechsel läßt sich durch Abkühlung nicht umkehren (SCH., H., *B.* **47**, 1247).

Allyl-thiocarbamidsäure-S-[β-carboxy-äthyl]-ester $C_7H_{11}O_3NS = CH_2:CH \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CO \cdot S \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. *B.* Beim Erhitzen von β-Jod-propionsäure mit 1 Mol Allyl-thiocarbamidsäure-O-äthylester (LANGLET, *Öf. Sv.* **1892**, 165). — Glasglänzende Blätter (aus heißem Wasser). F: 103°.

N-Allyl-thioharnstoff, Thiosinamin $C_4H_8N_2S = CH_2:CH \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CS \cdot NH_2$ *(S. 211)*. Über die Krystallisationsgeschwindigkeit und über das Auftreten verschiedener Modifikationen bei der Krystallisation vgl. TAMMANN, *Ph. Ch.* **25**, 461; MÜLLER, *Ph. Ch.* **86**, 230; OTHMER, *Z. anorg. Ch.* **91**, 217. F: 76—77° (BARGELLINI, *G.* **49** I, 180). Die Löslichkeit in Wasser von 0° beträgt nicht mehr als 3% (BARG.). Einfluß auf das kryoskopische Verhalten von Natriumsalicylat, Antipyrin und Resorcin in Wasser: BARG. — Allylthioharnstoff gibt bei der

elektrolytischen Oxydation in konzentriert-salzsaurer Lösung Bis-[β.γ-dichlor-propyl]-formamidindisulfid (S. 368) und erhebliche Mengen CO_2 und H_2SO_4; bei der elektrolytischen Oxydation in schwefelsaurer Lösung wird die Oxydation zu CO_2 und H_2SO_4 zur Hauptreaktion (FICHTER, BRAUN, *B.* **47**, 1529). Bei der Oxydation mit Wasserstoffperoxyd in neutraler Lösung (vgl. HECTOR, *J. pr.* [2] **44**, 500) entsteht die Verbindung $C_4H_{10}O_3N_2S$ (s. unten) (BARNETT, *Soc.* **97**, 65). Geschwindigkeit der Reaktion mit Methyljodid und Äthyljodid in verschiedenen Lösungsmitteln: GOLDSCHMIDT, GRINI, *Z. El. Ch.* **19**, 226; Go., HOUGEN, *Z. El. Ch.* **22**, 342. Allylthioharnstoff liefert beim Erwärmen mit Formaldehyd und konz. Salzsäure die Verbindung $C_5H_{10}ON_2S + HCl$, mit Acetaldehyd und konz. Salzsäure die Verbindung $C_6H_{12}ON_2S + HCl$; bei Einw. von Soda entsteht aus der Verbindung $C_5H_{10}ON_2S + HCl$ die Verbindung $C_5H_8N_2S$, aus der Verbindung $C_6H_{12}ON_2S + HCl$ eine Verbindung $C_6H_{12}ON_2S$ (DIXON, TAYLOR, *Soc.* **109**, 1255). — Physiologische Wirkung: H. H. MEYER, R. GOTTLIEB, Experimentelle Pharmakologie, 7. Aufl. [Berlin-Wien 1925], S. 602. — Über Anwendungen von Allylthioharnstoff in der Photographie vgl. PERLEY, LEIGHTON, *J. phys. Chem.* **17**, 248; KÜMMELL, *C.* **1912** II, 462; SMITH, D. R. P. 224611; *C.* **1910** II, 771.

Verbindung $C_4H_{10}O_3N_2S$ [$= CH_2:CH\cdot CH_2\cdot N:C(NH_2)\cdot SO_2H + H_2O$ oder $CH_2:CH\cdot CH_2\cdot NH\cdot C(:NH)\cdot SO_2H + H_2O$?]. *B.* Aus Allylthioharnstoff und H_2O_2 bei 0° in neutraler Lösung (BARNETT, *Soc.* **97**, 65). — Krystalle (aus Alkohol). Schmilzt unter Zersetzung bei 165—170°.

N-Äthyl-N'-allyl-thioharnstoff $C_6H_{12}N_2S = CH_2:CH\cdot CH_2\cdot NH\cdot CS\cdot NH\cdot C_2H_5$ *(S. 212)*. Geschwindigkeit der Reaktion mit Methyljodid in absol. Alkohol und Methanol und mit Äthyljodid in absol. Alkohol bei 25°: GOLDSCHMIDT, HOUGEN, *Z. El. Ch.* **22**, 343.

N.N-Diäthyl-N'-allyl-thioharnstoff $C_8H_{16}N_2S = CH_2:CH\cdot CH_2\cdot NH\cdot CS\cdot N(C_2H_5)_2$ *(S. 212)*. Geschwindigkeit der Reaktion mit Methyljodid in absol. Alkohol bei 25°: GOLDSCHMIDT, HOUGEN, *Z. El. Ch.* **22**, 343.

S-Methyl-N-allyl-isothioharnstoff $C_5H_{10}N_2S = CH_2:CH\cdot CH_2\cdot NH\cdot C(:NH)\cdot S\cdot CH_3$ *(S. 213)*. *B.* Das Hydrojodid entsteht aus Allylthioharnstoff und Methyljodid in Alkohol bei 25° (GOLDSCHMIDT, GRINI, *Z. El. Ch.* **19**, 230); Geschwindigkeit dieser Reaktion in verschiedenen Lösungsmitteln: Go., GR.; Go., HOUGEN, *Z. El. Ch.* **22**, 342. — $C_5H_{10}N_2S + HI$. Krystalle (aus Wasser). F: 73° (Go., GR.). Elektrische Leitfähigkeit in absolutem und wäßrigem Alkohol bei 25°: Go., GR.; Go., HOU.

S-Äthyl-N-allyl-isothioharnstoff $C_6H_{12}N_2S = CH_2:CH\cdot CH_2\cdot NH\cdot C(:NH)\cdot S\cdot C_2H_5$ *(S. 213)*. Geschwindigkeit der Bildung des Hydrobromids bezw. Hydrojodids aus Allylthioharnstoff und Äthylbromid bezw. Äthyljodid in verschiedenen Lösungsmitteln: GOLDSCHMIDT, GRINI, *Z. El. Ch.* **19**, 226, 229; Go., HOUGEN, *Z. El. Ch.* **22**, 345. — $C_6H_{12}N_2S + HBr$. Krystalle (aus Alkohol). F: 74°; elektrische Leitfähigkeit in wäßr. Alkohol: Go., GR. — $C_6H_{12}N_2S + HI$. F: 72° (Go., GR.). Elektrische Leitfähigkeit in Wasser, Alkohol und Alkohol-Wasser-Gemischen: Go., GR.; Go., H.

N-Allyl-isothioharnstoff-S-essigsäure, N-Allyl-pseudothiohydantoinsäure $C_6H_{10}O_2N_2S = CH_2:CH\cdot CH_2\cdot NH\cdot C(:NH)\cdot S\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Das Hydrochlorid entsteht aus Allylthioharnstoff und Chloressigsäure in Aceton bei gewöhnlicher Temperatur (RÂY, FERNANDES, *Soc.* **105**, 2161). — $C_6H_{10}O_2N_2S + HCl$. Nadeln. Löslich in Wasser.

Bis-[allylamino-imino-methyl]-disulfid, Diallyl-formamidindisulfid $C_8H_{14}N_4S_2 = CH_2:CH\cdot CH_2\cdot NH\cdot C(:NH)\cdot S\cdot S\cdot C(:NH)\cdot NH\cdot CH_2\cdot CH:CH_2$ *(S. 213)*. Über die von HECTOR (*J. pr.* [2] **44**, 502) beschriebene freie Base vgl. FICHTER, BRAUN, *B.* **47**, 1529.

4-Allyl-thiosemicarbazid $C_4H_9N_3S = CH_2:CH\cdot CH_2\cdot NH\cdot CS\cdot NH\cdot NH_2$ *(S. 214)*. Liefert mit Kaliumcyanat und Salzsäure 1-[Allylthiocarbaminyl]-semicarbazid $CH_2:CH\cdot CH_2\cdot NH\cdot CS\cdot NH\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$ und reagiert analog mit Kaliumrhodanid und Salzsäure, mit Methylsenföl und mit Phenylsenföl (BUSCH, LOTZ, *J. pr.* [2] **90**, 269). — Anwendung zum Sensibilisieren photographisch verwendbarer Farbstoffe: JUST, D. R. P. 256186; *C.* **1913** I, 868.

1-[Allylthiocarbaminyl]-semicarbazid $C_5H_{10}ON_4S = CH_2:CH\cdot CH_2\cdot NH\cdot CS\cdot NH\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Aus Semicarbazid und Allylsenföl (BUSCH, LOTZ, *J. pr.* [2] **90**, 270). Aus salzsaurem 4-Allyl-thiosemicarbazid und Kaliumcyanat (B., L.). — Krystalle. F: 189°. Leicht löslich in heißem Wasser und Alkohol, fast unlöslich in Benzol und Äther. — Geht beim Kochen mit konz. Salzsäure in das Semicarbazon des 2-Oxo-5-methyl-tetrahydrothiazols $\begin{matrix} CH_3\cdot CH\cdot S \\ CH_2\cdot NH \end{matrix}\!\!>\!C:N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$ (Syst. No. 4271) über.

1-[Allylthiocarbaminyl]-thiosemicarbazid $C_5H_{10}N_4S_2 = CH_2:CH\cdot CH_2\cdot NH\cdot CS\cdot NH\cdot NH\cdot CS\cdot NH_2$. *B.* Aus salzsaurem 4-Allyl-thiosemicarbazid und KCNS (BUSCH, LOTZ, *J. pr.* [2] **90**, 270). — Prismen (aus Alkohol). F: 184—185°. Leicht löslich in heißem Wasser und Alkohol, fast unlöslich in Äther und Benzol. — Geht beim Kochen mit konz. Salzsäure in das Thiosemicarbazon des 2-Oxo-5-methyl-tetrahydrothiazols (Syst. No. 4271) über.

4-Methyl-1-[allylthiocarbaminyl]-thiosemicarbazid $C_6H_{12}N_4S_2$ = CH_2:CH·CH_2·NH·CS·NH·NH·CS·NH·CH_3. *B.* Aus 4-Allyl-thiosemicarbazid und Methylsenföl in siedendem Alkohol (BUSCH, LOTZ, *J. pr.* [2] **90**, 269). — Blättchen (aus Alkohol). F: 194°. Ziemlich leicht löslich in siedendem Alkohol und Eisessig, löslich in heißem Wasser, fast unlöslich in Benzol, Äther, Chloroform. — Liefert beim Kochen mit konz. Salzsäure Methylamin und 2-Mercapto-5-allylamino-1.3.4-thiodiazol (Syst. No. 4560).

N.N'-Bis-[allylthiocarbaminyl]-hydrazin, Hydrazin-N.N'-bis-[thiocarbonsäure-allylamid] $C_8H_{14}N_4S_2$ = CH_2:CH·CH_2·NH·CS·NH·NH·CS·NH·CH_2·CH:CH_2 *(S. 214).* *B.* Aus Allylsenföl und Hydrazinhydrat in siedendem Alkohol (BUSCH, LOTZ, *J. pr.* [2] **90**, 265). — Blättchen (aus Alkohol). F: 186° (B., L.). — Die beim Kochen mit konz. Salzsäure entstehende, von FREUND, HEILBRUN (*B.* **29**, 859) als 3.5-Dithio-4-allyl-urazol C_3H_5·N·CS·NH / CS——NH formulierte Verbindung ist 2-Mercapto-5-allylamino-1.3.4-thiodiazol (Syst. No. 4560) (BUSCH, LOTZ; vgl. B., SCHMIDT, *B.* **46**, 2243); analog ist die von FREUND, HEILBRUN durch Einw. von Salzsäure und von FREUND, WISCHEWIANSKY (*B.* **26**, 2878) durch Einw. von Phosgen in Toluol erhaltene, als 5-Thio-4-allyl-urazol-allylimid-(3) C_3H_5·N:C·N(C_3H_5)·CS / HN————NH aufgefaßte Verbindung als 2.5-Bis-allylamino-1.3.4-thiodiazol (*Hptw.*, Syst. No. 4560) zu formulieren (B., SCH.).

N-Allyl-selenharnstoff $C_4H_8N_2Se$ = CH_2:CH·CH_2·NH·CSe·NH_2. *B.* Man läßt Bromcyan auf Allylamin in Äther einwirken und leitet in die so erhaltene Lösung von Allylcyanamid unter Luftabschluß H_2Se ein (Chem. Fabr. v. HEYDEN, D. R. P. 305262; *C.* **1918** I, 976; *Frdl.* **13**, 941). — Fast farblose Nadeln (aus Wasser). F: ca. 93°. Ziemlich löslich in heißem Wasser, löslich in Alkohol. — Wird im Licht durch Selenabscheidung oberflächlich rot. Verändert sich bei längerer Einw. der Luft. Durch Quecksilber- oder Bleisalze wird Selen abgespalten.

Se-Äthyl-N-allyl-isoselenharnstoff $C_6H_{12}N_2Se$ = CH_2:CH·CH_2·NH·C(:NH)·Se·C_2H_5. *B.* Das Hydrojodid entsteht aus N-Allyl-selenharnstoff und Äthyljodid in Alkohol (Chem. Fabr. v. HEYDEN, D. R. P. 305263; *C.* **1918** I, 976; *Frdl.* **13**, 942). — $C_6H_{12}N_2Se$ + HI. Blättchen (aus Alkohol + Äther). F: ca. 100°. Sehr leicht löslich in Wasser. Durch Quecksilber- oder Bleisalze wird kein Selen abgespalten. Gibt mit $AgNO_3$ in Wasser quantitativ AgI.

Allylisothiocyanat, Allylsenföl C_4H_5NS = CH_2:CH·CH_2·N:CS *(S. 214).* *V.* Im Zwiebelsaft (KOOPER, *C.* **1910** II, 331). Im Blumenkohlsamen (SCHNEIDER, LOHMANN, *B.* **45**, 2959). Senfölgehalt der Samen verschiedener Cruciferen: RAQUET, *C.* **1912** II, 457; GRIMME, *C.* **1912** II, 613; *P. C. H.* **53**, 743; CARLES, *C.* **1913** II, 297; IMBERT, JUILLET, *C.* **1913** II, 1170; CAUDA, *C.* **1919** III, 342. Über die Bildung von Allylsenföl aus Senfölglucosiden bezw. über das Vorkommen von Myrosin vgl. ferner F. CZAPEK, Biochemie der Pflanzen, 2. Aufl. Bd. III [Jena 1921], S. 183; C. OPPENHEIMER, Die Fermente und ihre Wirkungen, 5. Aufl. [Leipzig 1925—26], S. 636. Das Vorkommen von Myrosin in Hefe (BOKORNY, *Bio. Z.* **75**, 376) konnte von NEUBERG, FÄRBER (*Bio. Z.* **78**, 267) beim Arbeiten unter antiseptischen Bedingungen nicht bestätigt werden. — D_4^{17}: 1,0100 (DELÉPINE, *A. ch.* [8] **25**, 560); D_4^{20}: 1,0126 (BERLINER, Dissertation [Breslau 1886], S. 32); D_4^{25}: 1,0125; D_4^{50}: 0,9885; D_4^{80}: 0,9537; Viscosität bei 25°: 0,00673; bei 50°: 0,00541; bei 80°: 0,00427 g/cm sec (KURNAKOW, SHEMTSCHUSHNI, Ж. **44**, 1972; *Ph. Ch.* **83**, 489); bei 100°: 0,00316; bei 125°: 0,00263 g/cm sec (KU., KWJAT, Ж. **46**, 1375; *Ph. Ch.* **88**, 403). Oberflächenspannung bei 0°, 31,5° und 61°: MORGAN, CHAZAL, *Am. Soc.* **35**, 1823. n_D^{17}: 1,5325 (DEL.); n_α^{20}: 1,5212; n_D^{20}: 1,5266; n_β^{20}: 1,5385; n_γ^{20}: 1,5504 (BER.). Thermische Analyse des Systems mit Anilin: KU., KW. Dichte und Viscosität der binären Systeme mit Piperidin, Pyridin und Methylanilin bei verschiedenen Temperaturen: KU., SH. Viscosität des binären Systems mit Anilin und des ternären Systems mit Anilin und Toluol bei verschiedenen Temperaturen: KU., KW.

Allylsenföl bleibt unverändert, wenn man es in alkoholisch-wäßriger Lösung bei Gegenwart von Nickel mit Wasserstoff behandelt (BROCHET, CABARET, *Bl.* [4] **17**, 58). Beim Erhitzen mit Natrium entstehen Produkte, die die Fichtenspanreaktion der Pyrrolderivate geben (GLUUD, *Soc.* **103**, 941). Beim Erhitzen von Allylsenföl mit Kupferpulver in Paraffinöl entsteht Allylcyanid (BAYER & Co., D. R. P. 259364; *C.* **1913** I, 1741; *Frdl.* **11**, 204). Einw. von $HgCl_2$: RAY, SEN, *Soc.* **115**, 556; von $Hg(NO_2)_2$: R., *Soc.* **111**, 107. Analog der Einw. von Alkohol, die zu Allyl-thiocarbamidsäure-O-äthylester führt (vgl. *Hptw.*, *S. 216*), verläuft die Umsetzung von Allylsenföl mit Methanol oder Propylalkohol bei 110—120° (SCHNEIDER, CLIBBENS, HÜLLWECK, STEIBELT, *B.* **47**, 1249), mit Phenol bei 80° oder bei Zimmertemperatur (SCH., WREDE, *B.* **47**, 2041), sowie mit Natriummethylat (ROSHDESTWENSKI, Ж. **41**, 1449; *C.* **1910** I, 910) und den Natriumverbindungen des Borneols (Ro.) und des Benzhydrols

(BETTSCHART, BISTRZYCKI, *Helv.* **2**, 121). Allylsenföl gibt beim Erhitzen mit einer Auflösung von PbO in heißem Phenol Kohlensäure-diphenylester-allylimid (Chem. Fabr. Ladenburg, D. R. P. 230827; *C.* **1911** I, 601; *Frdl.* **10**, 1322). Allylsenföl liefert beim Erhitzen mit wasserfreier Ameisensäure N-Allyl-formamid (GLUUD, *Soc.* **103**, 941; vgl. CLAYTON, *B.* **28**, 1666). Bei Einw. von Oxalsäure entsteht je nach den Bedingungen saures oxalsaures, neutrales oxalsaures oder allyloxamidsaures Allylamin (GL., *Soc.* **103**, 944). Allylsenföl gibt mit Benzilsäure in Gegenwart von P_2O_5-haltiger H_2SO_4 und wenig Eisessig die Verbindung $CH_2:CH\cdot CH_2\cdot NH\cdot CO\cdot S\cdot C(C_6H_5)_2\cdot CO_2H$ (Syst. No. 1089) (BE., BI., *Helv.* **2**, 126). Überführung in substituierte Allylthioharnstoffe und Anwendung dieser Verbindungen zum Sensibilisieren photographisch verwendbarer Farbstoffe: JUST, D. R. P. 256186; *C.* **1913** I, 868. — Verhalten im tierischen Organismus: PETERSON, *J. biol. Chem.* **34**, 588. Wirkung auf Enzyme: KOPACZEWSKI, *Bio. Z.* **44**, 349; NEUBERG, ROSENTHAL, *Bio. Z.* **61**, 173; JACOBY, *Bio. Z.* **74**, 107, 112. Zur antiseptischen Wirkung vgl. SALKOWSKI, *Bio. Z.* **71**, 371. — Verwendung als Gaskampfstoff: *Z. ang. Ch.* **31**, 163. — Prüfung und Gehaltsbestimmung von synthetischem Allylsenföl: Deutsches Arzneibuch, 6. Ausgabe [Berlin 1926], S. 492. Allylsenföl gibt mit Guajac-Harz und Kupfersulfat die gleiche Farbenreaktion (blauer Ring) wie HCN (VENTUROLI, FINZI, *C.* **1910** II, 176). Vergleichende Untersuchungen über verschiedene Bestimmungsmethoden: WEHRMANN, WEGENER, BRAUNWARTH, MEYER, *Ar.* **253**, 306. Bestimmung durch Oxydation mit Brom und Wägung des entstandenen Sulfats: CAUDA, *C.* **1919** III, 342. Über Bestimmung in Senfmehlen und Ölkuchen vgl. JÖRGENSEN, *C.* **1910** I, 375; CURTEL, *C.* **1910** I, 386; LENORMAND, *C.* **1910** II, 338; BRIOUX, *C.* **1912** I, 1254; RAQUET, *C.* **1912** II, 457; BOUTRON, *C.* **1912** II, 1240; PÉNAU, *C.* **1912** II, 1493; CARLES, *C.* **1913** II, 90; DOMERGUE, *C.* **1913** II, 734.

S. 217, Z. 2 u. 3 v. o. statt „Thiokohlensäure-äthylallylamid-diäthylphosphid .... A. Spl. **1**, *47)" lies „der Verbindung* $(C_2H_5)_3P\underset{S}{<}\!\!>C:N\cdot CH_2\cdot CH:CH_2$ *(S. 585)* (A. W. HOFM., *Proc. Roy. Soc. London* **9**, *492*; *A. Spl.* **1**, *47*; HANTZSCH, HIBBERT, *B.* **40**, *1511)".*

Thiokohlensäure-O.S-dimethylester-allylimid $C_6H_{11}ONS = CH_2:CH\cdot CH_2\cdot N:C(O\cdot CH_3)\cdot S\cdot CH_3$. *B.* Durch Einw. von Methyljodid auf das Silbersalz des Allyl-thiocarbamidsäure-O-methylesters in Äther bei 100° (SCHNEIDER, CLIBBENS, HÜLLWECK, STEIBELT, *B.* **47**, 1250). — Kp_{13}: 70—75°. Verharzt an der Luft schnell.

Thiokohlensäure-S-methylester-O-äthylester-allylimid $C_7H_{13}ONS = CH_2:CH\cdot CH_2\cdot N:C(S\cdot CH_3)\cdot O\cdot C_2H_5$. *B.* Aus dem Silbersalz des Allyl-thiocarbamidsäure-O-äthylesters und Methyljodid in Äther (SCHNEIDER, CLIBBENS, HÜLLWECK, STEIBELT, *B.* **47**, 1251). — Kp_{13}: 76—80°.

Thiokohlensäure-O-methylester-S-äthylester-allylimid $C_7H_{13}ONS = CH_2:CH\cdot CH_2\cdot N:C(S\cdot C_2H_5)\cdot O\cdot CH_3$. *B.* Aus dem Silbersalz des Allyl-thiocarbamidsäure-O-methylesters und Äthyljodid in Äther (SCHNEIDER, CLIBBENS, HÜLLWECK, STEIBELT, *B.* **47**, 1251). — Kp_{12}: 76—80°.

Thiokohlensäure-O.S-diäthylester-allylimid $C_8H_{15}ONS = CH_2:CH\cdot CH_2\cdot N:C(S\cdot C_2H_5)\cdot O\cdot C_2H_5$. *B.* Aus dem Silbersalz des N-Allyl-thiourethans und Äthyljodid in absol. Äther bei 100° (SCHNEIDER, *B.* **45**, 2964). — Charakteristisch riechende Flüssigkeit. Kp_{14}: 88—92°. — Verharzt an der Luft. Wird beim Erhitzen mit H_2SO_4 (1:5) auf 180—200° zersetzt. Einwirkung von $AgNO_3$: SCH., CLIBBENS, HÜLLWECK, STEIBELT, *B.* **47**, 1253. Wird von Myrosin nicht angegriffen.

Thiokohlensäure-O-methylester-S-propylester-allylimid $C_8H_{15}ONS = CH_2:CH\cdot CH_2\cdot N:C(O\cdot CH_3)\cdot S\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_3$. *B.* Aus dem Silbersalz des Allyl-thiocarbamidsäure-O-methylesters und Propyljodid (SCHNEIDER, CLIBBENS, HÜLLWECK, STEIBELT, *B.* **47**, 1251). — Kp_{14}: 91—95°.

Thiokohlensäure-O-äthylester-S-propylester-allylimid $C_9H_{17}ONS = CH_2:CH\cdot CH_2\cdot N:C(O\cdot C_2H_5)\cdot S\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_3$. *B.* Aus dem Silbersalz des Allyl-thiocarbamidsäure-O-äthylesters und Propyljodid (SCHNEIDER, CLIBBENS, HÜLLWECK, STEIBELT, *B.* **47**, 1251). — Kp_{15}: 101—105°.

Thiokohlensäure-O.S-dipropylester-allylimid $C_{10}H_{19}ONS = CH_2:CH\cdot CH_2\cdot N:C(S\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_3)\cdot O\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_3$. *B.* Aus dem Silbersalz des Allyl-thiocarbamidsäure-O-propylesters und Propyljodid (SCHNEIDER, CLIBBENS, HÜLLWECK, STEIBELT, *B.* **47**, 1252). — Kp_{13}: 111—115°. — Verharzt an der Luft. Einw. von $AgNO_3$: SCH., C., H., ST.

Thiokohlensäure-O-propylester-S-allylester-allylimid $C_{10}H_{17}ONS = CH_2:CH\cdot CH_2\cdot N:C(S\cdot CH_2\cdot CH:CH_2)\cdot O\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_3$. *B.* Aus dem Silbersalz des Allyl-thiocarbamidsäure-O-propylesters und Allyljodid (SCHNEIDER, CLIBBENS, HÜLLWECK, STEIBELT, *B.* **47**, 1252). — Kp_{12}: 112—116°.

Dithiokohlensäure-dimethylester-allylimid $C_6H_{11}NS_2 = CH_2:CH\cdot CH_2\cdot N:C(S\cdot CH_3)_2$ *(S. 218).* $D_4^{18,5}$: 1,0788; $n_D^{18,5}$: 1,5594 (DELÉPINE, *A. ch.* [8] **25**, 558).

N-Nitroso-N-allyl-urethan $C_6H_{10}O_3N_2 = CH_2:CH\cdot CH_2\cdot N(NO)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Beim Einleiten von Stickoxyden in eine äther. Lösung von N-Allyl-urethan (NIRDLINGER, ACREE, *Am.* **43**, 381). — Rötliches, auch unter vermindertem Druck nicht unzersetzt destillierbares Öl.

3. Amine C_4H_9N.

1. ***3-Amino-buten-(1), α-Methyl-allylamin*** $C_4H_9N = CH_2:CH\cdot CH(CH_3)\cdot NH_2$.

3-Dimethylamino-buten-(1), Dimethyl-[α-methyl-allyl]-amin $C_6H_{13}N = CH_2:CH\cdot CH(CH_3)\cdot N(CH_3)_2$. *B.* Aus α-Methyl-trimethylenimin (Syst. No. 3037) durch Methylierung mit CH_3I, Umsetzung des Reaktionsproduktes mit Ag_2O und nachfolgende Destillation (BAYER & Co., D. R. P. 247144; *C.* **1912** II, 159; *Frdl.* **10**, 1016). — Coniinähnlich riechendes Öl. Kp: 90—93°.

Chlormethylat $C_7H_{16}NCl = CH_2:CH\cdot CH(CH_3)\cdot N(CH_3)_3\cdot Cl$. Hygroskopische Krystallmasse (BAYER & Co.). — Gibt bei der Destillation mit Alkalien Erythren und Trimethylamin.

2. ***4-Amino-buten-(1), Allylomethylamin*** $C_4H_9N = CH_2:CH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot NH_2$.

4-Dimethylamino-buten-(1), Dimethyl-allylomethyl-amin, des-Dimethylpyrrolidin $C_6H_{13}N = CH_2:CH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot N(CH_3)_2$ *(S. 220)*. *B.* Aus Dimethyl-[γ-oxybutyl]-amin durch Erhitzen mit 20—30%iger Schwefelsäure auf 200° im Autoklaven (BAYER & Co., D. R. P. 254529; *C.* **1913** I, 347; *Frdl.* **10**, 1337). — Coniinartig riechende Flüssigkeit. Kp: 94—96°. — Das Hydrochlorid zerfällt beim Erhitzen auf 230—240° in Dimethylamin und Erythren (B. & Co., D. R. P. 261876; *C.* **1913** II, 395; *Frdl.* **11**, 791).

3. ***1-Amino-buten-(2), Crotylamin*** $C_4H_9N = CH_3\cdot CH:CH\cdot CH_2\cdot NH_2$ *(S. 221)*. *B.* {Aus Crotonaldoxim .... (SCHINDLER, *M.* **12**, 416}; SCHIMMEL & Co., Ber. Okt. **1910**, 116). — Kp: 85—88° (SCH. & Co.).

N-Crotyl-thioharnstoff $C_5H_{10}N_2S = CH_3\cdot CH:CH\cdot CH_2\cdot NH\cdot CS\cdot NH_2$. Über die Beziehungen zur gleich formulierten Verbindung des *Hptw.* *(S. 221)* ist nichts bekannt. — *B.* Aus Crotylsenföl (s. u.) und Ammoniak (SCHIMMEL & Co., Ber. Okt. **1910**, 116). — Seideglänzende Blättchen. F: 65—66°.

Crotylisothiocyanat, Crotylsenföl $C_5H_7NS = CH_3\cdot CH:CH\cdot CH_2\cdot N:CS$ *(S. 221)*. *B.* Aus Crotylamin durch Umsetzung mit CS_2 und nachfolgende Behandlung mit $HgCl_2$ und Wasserdampf (SCHIMMEL & Co., Ber. Oktober **1910**, 116). — Riecht milder als Allylsenföl. Kp: 174—176°. $D^{22}_{}$: 0,9785. n^{15}_D: 1,5172.

4. ***Derivate eines Amins*** C_4H_9N ***von unbekannter Struktur.***

„N-Crotonyl-thiocarbamidsäure-O-bornylester" $C_{15}H_{25}ONS = C_4H_7\cdot NH\cdot CS\cdot O\cdot C_{10}H_{17}$ s. bei d-Borneol, Syst. No. 508.

„Crotonylthioharnstoff" $C_5H_{10}N_2S = C_4H_7\cdot NH\cdot CS\cdot NH_2$. *B.* Aus „Crotonylsenföl" (s. u.) und Ammoniak (SCHIMMEL & Co., Ber. Oktober **1910**, 115; *C.* **1910** II, 1757). — Nadeln (aus Chloroform und Petroläther). F: 69—70°.

„Crotonylsenföl" $C_5H_7NS = C_4H_7\cdot N:CS$. *V.* Fand sich in einer Menge von etwa 50% in einem anormalen Senföl von Brassica juncea Hook et Thoms (aus Indien) (SCHIMMEL & Co., Ber. Oktober **1910**, 114; *C.* **1910** II, 1757). — Kp: 175—176°. D^{15}_{15}: 0,9941. n^{20}_D: 1,5240. α^{20}_D: +0° 3′ (l = 10 cm).

4. Amine $C_5H_{11}N$.

1. ***5-Amino-penten-(1), [β-Allyl-äthyl]-amin, [δ-Pentenyl]-amin*** $C_5H_{11}N = CH_2:CH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot NH_2$. *B.* Neben N.N-Dimethyl-pentamethylendiamin bei der Destillation von Trimethyl-[ε-amino-n-amyl]-ammoniumhydroxyd (v. BRAUN, *A.* **382**, 43). — Intensiv riechende Flüssigkeit. Kp: 91—94°. Zieht aus der Luft Wasser und CO_2 an. — $C_5H_{11}N + HCl + AuCl_3$. Gelb. Sintert bei 180°; F: 195°. Ziemlich leicht löslich in Wasser. Beim Erwärmen der wäßr. Lösung scheidet sich Gold ab. — $2C_5H_{11}N + 2HCl + PtCl_4$. Rote Blättchen (aus Wasser). F: 166° (Zers.). Ziemlich leicht löslich in heißem Wasser.

5-Methylamino-penten-(1), Methyl-[β-allyl-äthyl]-amin, Methyl-[δ-pentenyl]-amin $C_6H_{13}N = CH_2:CH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot NH\cdot CH_3$. *B.* Beim Kochen von Methyl-[β-allyl-äthyl]-cyanamid mit 25%iger Schwefelsäure und etwas Alkohol (v. BRAUN, KÖHLER, *B.* **51**, 90). — Dünnflüssig. Kp: 107—109°. Mischbar mit Wasser. Raucht an der Luft. — Chloroplatinat. Rote Nadeln. F: 158°. Leicht löslich in warmem Wasser. — Pikrat $C_6H_{13}N + C_6H_3O_7N_3$. F: 150°.

5-Dimethylamino-penten-(1), Dimethyl-[β-allyl-äthyl]-amin, Dimethyl-[δ-pentenyl]-amin, des-Dimethylpiperidin $C_7H_{15}N = CH_2:CH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot N(CH_3)_2$

(S. 222). B. Neben anderen Verbindungen bei der Destillation von Pentamethylen-bis-trimethylammoniumhydroxyd (v. BRAUN, *A.* **386**, 292; HARRIES, DÜVEL, *A.* **410**, 57). — Darstellung durch Destillation von N.N-Dimethyl-piperidiniumhydroxyd (HOFMANN, *B.* **14**, 661): VALEUR, LUCE, *Bl.* [4] **23**, 184. — Kp: 118—120° (V., L.). $D_4^{17,5}$: 0,7548; $n_\alpha^{17,5}$: 1,4171; $n_D^{17,5}$: 1,4202; $n_\gamma^{17,5}$: 1,4317 (H., D.). — Gibt bei der Ozonspaltung Formaldehyd, γ-Dimethyl-amino-butyraldehyd und γ-Dimethylamino-buttersäure (H., D., *A.* **410**, 61). Wird durch Wasserstoff in Gegenwart von Platinmohr zu 1-Dimethylamino-pentan reduziert (WILLSTÄTTER, WASER, *B.* **43**, 1182). Verändert sich nicht beim Kochen mit 1 n-Schwefelsäure, beim Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure, bei Einw. von unterchloriger Säure (V., L., *Bl.* [4] **23**, 185) oder beim Kochen mit einer Lösung von Natrium in Isoamylalkohol (H., D., *A.* **410**, 69). Gibt mit Bromcyan in Äther Trimethyl-[β-allyl-äthyl]-ammoniumbromid und Methyl-[β-allyl-äthyl]-cyanamid (v. BRAUN, KÖHLER, *B.* **51**, 90). — Saures Oxalat $C_7H_{15}N + C_2H_2O_4$. Stäbchen (aus Alkohol). F: 122°; sehr leicht löslich in Wasser, weniger in Alkohol und Chloroform (H., D., *A.* **410**, 58).

Trimethyl-[β-allyl-äthyl]-ammoniumhydroxyd, Trimethyl-[δ-pentenyl]-ammoniumhydroxyd, des-Dimethylpiperidin-hydroxymethylat $C_8H_{19}ON = CH_2:CH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot N(CH_3)_3\cdot OH$ *(S. 222). B.* {Das Jodid entsteht .... (A. W. HOFMANN, *B.* **14**, 663}; VALEUR, LUCE, *Bl.* [4] **23**, 196). Das Jodid entsteht aus Dimethyl-jodmethyl-[β-allyl-äthyl]-ammoniumjodid bei der Reduktion mit Zinkstaub und Essigsäure (V., L., *C. r.* **166**, 393; *Bl.* [4] **23**, 195). Das Bromid entsteht bei der Einw. von Bromcyan in Äther auf 5-Dimethylamino-penten-(1) (v. BRAUN, KÖHLER, *B.* **51**, 90). Das Bromid entsteht in geringer Menge aus Pentamethylen-bis-trimethylammoniumbromid beim Umkrystallisieren aus Alkohol (HARRIES, DÜVEL, *A.* **410**, 55). — Die Salze entfärben $KMnO_4$-Lösung, addieren aber kein Brom (H., D.; V., L.). Das Jodid bleibt bei gelindem Erhitzen mit 57%iger Jodwasserstoffsäure unverändert (V., L.). — $C_8H_{18}N\cdot Br$. Prismen. Schwer löslich in kaltem Alkohol (H., D., *A.* **410**, 55). Hygroskopisch; sehr leicht löslich in Alkohol (v. B., K., *B.* **51**, 90). — $C_8H_{18}N\cdot I$. Lange Nadeln (aus Alkohol). F: 227—229° (unkorr.; Zers.) (im Capillarrohr) bezw. 230° (Zers.) (auf dem MAQUENNEschen Block) (V., L., *Bl.* [4] **23**, 196). Leicht löslich in Alkohol, Aceton, Chloroform, unlöslich in Äther (V., L.). — $C_8H_{18}N\cdot Cl + AuCl_3$. Gelbe Nadeln (aus Alkohol + Aceton). F: 106—107° (Zers.) (V., L.). Leicht löslich in Alkohol, sehr leicht in Aceton. Leicht reduzierbar. Verändert sich leicht an der Luft.

Dimethyl-jodmethyl-[β-allyl-äthyl]-ammoniumhydroxyd, Dimethyl-jodmethyl-[δ-pentenyl]-ammoniumhydroxyd $C_8H_{18}ONI = CH_2:CH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot N(CH_3)_2(CH_2I)\cdot OH$ *(S. 223). B.* Zur Bildung des Jodids aus des-Dimethylpiperidin und Methylenjodid (LADENBURG, *B.* **14**, 1347) vgl. VALEUR, LUCE, *C. r.* **166**, 163; *Bl.* [4] **23**, 186. — Das Jodid gibt mit Zink und Essigsäure Trimethyl-[β-allyl-äthyl]-ammoniumjodid und geringe Mengen eines Isomeren mit anderer Stellung der Doppelbindung (V., L., *C. r.* **166**, 393; *Bl.* [4] **23**, 195). Beim Erhitzen mit 57%iger Jodwasserstoffsäure geht das Jodid in Dimethyl-jodmethyl-[δ-jod-n-amyl]-ammoniumjodid über (V., L., *C. r.* **166**, 164; *Bl.* [4] **23**, 188). — $C_8H_{17}IN\cdot I$. Prismen (aus Wasser). F: 163° (Zers.) (V., L., *C. r.* **166**, 164; *Bl.* [4] **23**, 186). Schwer löslich in kaltem, leichter in heißem Wasser, Alkohol und Methanol, unlöslich in Äther und Chloroform. Gegen wäßrige oder alkoholische Natronlauge auch beim Kochen beständig. Gibt an Silberoxyd oder Silbernitrat 1 Atom Jod ab. — $C_8H_{17}IN\cdot ClO_4$. Täfelchen (aus Wasser). F: 119—120° (V., L., *Bl.* [4] **23**, 189). Sehr wenig löslich in kaltem, leichter in siedendem Wasser. — $C_8H_{17}IN\cdot Cl + AuCl_3$. Mikroskopische gelbe Oktaeder. F: 88°; zersetzt sich bei 95° (V., L., *Bl.* [4] **23**, 187). Wird beim Kochen mit verd. Salzsäure reduziert. — $2C_8H_{17}IN\cdot Cl + PtCl_4$. Orangefarbene Nädelchen. F: 165° (Zers.) (V., L., *Bl.* [4] **23**, 187). Wird beim Kochen mit verd. Salzsäure reduziert.

Methyl-[β-allyl-äthyl]-cyanamid, Methyl-[δ-pentenyl]-cyanamid $C_7H_{12}N_2 = CH_2:CH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot N(CH_3)\cdot CN$. *B.* Bei der Einw. von Bromcyan auf Dimethyl-[β-allyl-äthyl]-amin in Äther unter Kühlung (v. BRAUN, KÖHLER, *B.* **51**, 90). — Flüssigkeit. Kp_7: 96—98°. — Gibt beim Kochen mit 25%iger Schwefelsäure und etwas Alkohol Methyl-[β-allyl-äthyl]-amin.

2. ***5-Amino-penten-(2), [β-Propenyl-äthyl]-amin, [γ-Pentenyl]-amin*** $C_5H_{11}N = CH_3\cdot CH:CH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot NH_2$.

Dimethyl-jodmethyl-[β-propenyl-äthyl]-ammoniumhydroxyd, Dimethyl-jodmethyl-[γ-pentenyl]-ammoniumhydroxyd $C_8H_{18}ONI = CH_3\cdot CH:CH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot N(CH_3)_2(CH_2I)\cdot OH$. *B.* Das Jodid entsteht aus Dimethyl-jodmethyl-[δ-jod-n-amyl]-ammoniumhydroxyd durch Einw. von Silberoxyd und Wasser und Umsetzung des Reaktionsproduktes mit KI (VALEUR, LUCE, *C. r.* **166**, 164; *Bl.* [4] **23**, 189). — Bei der Reduktion des Jodids mit Zink und Essigsäure entsteht ein Gemisch von Jodiden $C_8H_{18}N\cdot I$ (wahrscheinlich Trimethyl-[γ-pentenyl]-ammoniumjodid $CH_3\cdot CH:CH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot N(CH_3)_3\cdot I$ und Trimethyl-[β-pentenyl]-ammoniumjodid $CH_3\cdot CH_2\cdot CH:CH\cdot CH_2\cdot N(CH_3)_3\cdot I$), aus

dem sich zwei Chloraurate $C_8H_{18}N\cdot Cl + AuCl_3$ mit den Schmelzpunkten 116° (Zers.) und 89—91° isolieren lassen (V., L., *C. r.* **166**, 393; *Bl.* [4] **23**, 198). — $C_8H_{17}IN\cdot I$. Nädelchen (aus Wasser). F: 143—144° (Zers.). — $C_8H_{17}IN\cdot ClO_4$. Prismatische Nädelchen (aus Wasser). F: 116—117°.

3. ***3-Amino-2-methyl-buten-(1)*** $C_5H_{11}N = CH_2:C(CH_3)\cdot CH(CH_3)\cdot NH_2$.

3-Dimethylamino-2-methyl-buten-(1), Dimethyl-[α.β-dimethyl-allyl]-amin $C_7H_{15}N = CH_2:C(CH_3)\cdot CH(CH_3)\cdot N(CH_3)_2$. *B.* Aus dem Jodmethylat des N.α.β-Trimethyl-trimethylenimins (Syst. No. 3039) durch Umsetzung mit Silberoxyd und Destillation oder besser durch Erhitzen mit KOH (BAYER & Co., D. R. P. 247144; *C.* **1912** II, 159; *Frdl.* **10**, 1016). — Piperidinartig riechende Flüssigkeit. Kp: 105—106°.

Jodmethylat $C_8H_{18}NI = CH_2:C(CH_3)\cdot CH(CH_3)\cdot N(CH_3)_3I$. Blättchen (aus Alkohol). F: 138—140° (B. & Co.). Leicht löslich in Alkohol. — Gibt beim Erhitzen mit Alkali Isopren und Trimethylamin.

4. ***1-Amino-2-methyl-buten-(3)*** $C_5H_{11}N = CH_2:CH\cdot CH(CH_3)\cdot CH_2\cdot NH_2$.

1-Dimethylamino-2-methyl-buten-(3) $C_7H_{15}N = CH_2:CH\cdot CH(CH_3)\cdot CH_2\cdot N(CH_3)_2$. Im *Hptw. (S. 223)* als Dimethyl-[β-methyl-β-vinyl-äthyl]-amin $CH_2:CH\cdot CH(CH_3)\cdot CH_2\cdot N(CH_3)_2$ oder Dimethyl-[β-isopropenyl-äthyl]-amin $CH_2:C(CH_3)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot N(CH_3)_2$ oder Gemisch beider aufgeführt. — Zur Konstitution vgl. BAYER & Co., D. R. P. 254529; *C.* **1913** I, 347; *Frdl.* **10**, 1337. — *B.* Man erhitzt 1-Dimethylamino-2-methyl-butanol-(3) mit 50%iger Schwefelsäure im Autoklaven auf 150—160° oder mit konz. Schwefelsäure auf 100° (B. & Co., D. R. P. 254529). Aus dem Hydrobromid des 3-Brom-1-dimethylamino-2-methyl-butans beim Erhitzen mit Sodalösung im Wasserdampfstrom (B. & Co., D. R. P. 247144; *C.* **1912** II, 159; *Frdl.* **10**, 1016). — Durchdringend coniinartig riechende, leicht bewegliche Flüssigkeit. Kp: 113—116°. Schwer löslich in Wasser. — Beim Erhitzen des Hydrochlorids auf 230—240° oder des Hydrobromids auf 200° entstehen Dimethylamin und Isopren (B. & Co., D. R. P. 261876; *C.* **1913** II, 395; *Frdl.* **11**, 791).

5. 6-Amino-hexen-(2) $C_6H_{13}N = CH_3\cdot CH:CH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot NH_2$.

Trimethyl-[δ-hexenyl]-ammoniumhydroxyd $C_9H_{21}ON = CH_3\cdot CH:CH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot N(CH_3)_3\cdot OH$. — Jodid $C_9H_{20}N\cdot I$. *B.* Aus 6-Jod-hexen-(2) und alkoh. Trimethylaminlösung (v. BRAUN, DEUTSCH, *B.* **44**, 3065). F: ca. 110°. Sehr hygroskopisch; zerfließt an der Luft sofort zu einem gelben Öl.

6. Amine $C_7H_{15}N$.

1. ***7-Amino-hepten-(1)*** $C_7H_{15}N = CH_2:CH\cdot[CH_2]_4\cdot CH_2\cdot NH_2$.

7-Dimethylamino-hepten-(1), Dimethyl-[ζ-heptenyl]-amin $C_9H_{19}N = CH_2:CH\cdot[CH_2]_4\cdot CH_2\cdot N(CH_3)_2$. *B.* Bei der Destillation von Heptamethylen-bis-trimethylammoniumhydroxyd, neben 1.7-Bis-dimethylamino-heptan (v. BRAUN, *A.* **386**, 287). — Flüssigkeit von durchdringendem basischem Geruch. Kp: 166—169°. Mit Wasser nicht mischbar. — Pikrat $C_9H_{19}N + C_6H_3O_7N_3$. F: 88°.

Trimethyl-[ζ-heptenyl]-ammoniumhydroxyd $C_{10}H_{23}ON = CH_2:CH\cdot[CH_2]_4\cdot CH_2\cdot N(CH_3)_3\cdot OH$. *B.* Das Jodid entsteht aus Dimethyl-[ζ-heptenyl]-amin und Methyljodid (v. BRAUN, *A.* **386**, 287). Das Jodid entsteht aus 1.2.7-Tribrom-heptan durch Umsetzung mit Magnesium und Jodacetonitril und Behandlung des jodhaltigen Reaktionsproduktes mit Trimethylamin (v. B., DEUTSCH, SCHMATLOCH, *B.* **45**, 1262). — Verhalten des aus dem Jodid durch Behandlung mit Ag_2O erhaltenen Hydroxyds bei der Destillation: v. B., *A.* **386**, 289. — $C_{10}H_{22}N\cdot I$. F: 120°. Sehr leicht löslich in Alkohol.

2. ***1-Amino-3-methyl-hexen-(4 oder 5)*** $C_7H_{15}N = CH_3\cdot CH:CH\cdot CH(CH_3)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot NH_2$ oder $CH_2:CH\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot NH_2$. *B.* Aus 1-Amino-3-methyl-hexanol-(5) durch Erhitzen mit kalt gesättigter Bromwasserstoffsäure auf 100—115° und Behandlung des Reaktionsproduktes mit Alkali (WOHL, MAAG, *B.* **43**, 3289). — Kp: 145—150°. Entfärbt in saurer Lösung Brom und $KMnO_4$. — Saures Oxalat $C_7H_{15}N + C_2H_2O_4 + {}^1/_2 H_2O$. Krystalle (aus Alkohol). F: 150°.

7. 10-Amino-decen-(1) $C_{10}H_{21}N = CH_2:CH\cdot[CH_2]_7\cdot CH_2\cdot NH_2$.

10-Dimethylamino-decen-(1) $C_{12}H_{25}N = CH_2:CH\cdot[CH_2]_7\cdot CH_2\cdot N(CH_3)_2$. *B.* Neben 1.10-Bis-dimethylamino-decan bei der Destillation von Dekamethylen-bis-trimethylammoniumhydroxyd (v. BRAUN, *A.* **386**, 279, 283). — Leicht bewegliche Flüssigkeit von schwachem

Geruch. Kp_{17}: 118—120°. Sehr wenig löslich in Wasser. — **Pikrat** $C_{12}H_{25}N + C_6H_3O_7N_3$. F: 137°.

Jodmethylat $C_{13}H_{28}NI = CH_2:CH \cdot [CH_2]_7 \cdot CH_2 \cdot N(CH_3)_3I$. F: 137—140°; ziemlich leicht löslich in Alkohol (v. BRAUN, *A.* **386**, 280).

8. **Aminoheptadecen, Sphingamin** $C_{17}H_{35}N = C_{17}H_{33} \cdot NH_2$. *B.* Aus Dihydrosphingosin (Syst. No. 356) durch Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure auf 125° oder durch Behandlung mit $SOCl_2$ bei 50° und Reduktion des Reaktionsproduktes mit Natrium und Alkohol (LEVENE, JACOBS, *J. biol. Chem.* **11**, 553). — $2C_{17}H_{35}N + H_2SO_4$.

3. Monoamine $C_nH_{2n-1}N$.

8-Amino-2.6-dimethyl-octadien-(1.6 oder 2.6), Geranylamin $C_{10}H_{19}N = CH_2:C(CH_3) \cdot [CH_2]_3 \cdot C(CH_3):CH \cdot CH_2 \cdot NH_2$ oder $(CH_3)_2C:CH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C(CH_3):CH \cdot CH_2 \cdot NH_2$ oder Gemisch beider. *B.* Aus Geranylchlorid durch Umsetzung mit Natriumazid in alkoholisch-wäßriger Lösung und Reduktion des entstandenen Azids mit Zinkstaub und Essigsäure (FORSTER, CARDWELL, *Soc.* **103**, 1343). — Dumpfig riechende Flüssigkeit. Kp_{19}: 105°. D^{25}: 0,829. n_D: 1,4727. — **Hydrochlorid.** Färbt sich bei ca. 100° dunkel; F: ca. 120°. Sehr leicht löslich in Wasser. — **Pikrat** $C_{10}H_{19}N + C_6H_3O_7N_3$. F: 117—119°.

Acetylderivat $C_{12}H_{21}ON = C_{10}H_{17} \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3$. Flüssigkeit. Kp_{18}: 191° (FORSTER, CARDWELL, *Soc.* **103**, 1344).

Geranylharnstoff $C_{11}H_{20}N_2 = C_{10}H_{17} \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2$. *B.* Aus Geranylaminhydrochlorid und Kaliumcyanat in Wasser (FORSTER, CARDWELL, *Soc.* **103**, 1344). — Nadeln (aus Petroläther). F: 83°. Löslich in Benzol und Wasser.

4. Monoamine $C_nH_{2n-5}N$.

4-Amino-heptadiin-(2.5) $C_7H_9N = (CH_3 \cdot C:C)_2CH \cdot NH_2$.

4-Diäthylamino-heptadiin-(2.5) $C_{11}H_{17}N = (CH_3 \cdot C:C)_2CH \cdot N(C_2H_5)_2$. *B.* Durch Umsetzung von Ameisensäurediäthylamid mit Allylenmagnesiumbromid $CH_3 \cdot C:C \cdot MgBr$ (VIGUIER, *C. r.* **153**, 956; *A. ch.* [8] **28**, 526). — Flüssigkeit von unangenehmem Geruch. Kp_{14-15}: 99—99,5°. D_0^{18}: 0,871. n_D^{18}: 1,477. Unlöslich in Wasser, loslich in verd. Säuren. — Färbt sich rasch gelbbraun. — $2C_{11}H_{17}N + 2HCl + PtCl_4 + 2H_2O$. Orangegelbe Krystalle. Wird im Vakuum wasserfrei. Zersetzt sich bei 120°. — **Pikrat** $C_{11}H_{17}N + C_6H_3O_7N_3$. F: 160°.

Jodäthylat $C_{13}H_{22}NI = (CH_3 \cdot C:C)_2CH \cdot N(C_2H_5)_3I$. Krystalle (aus Alkohol + Äther). Zersetzt sich bei 148—150° (V., *C. r.* **153**, 956; *A. ch.* [8] **28**, 529). Unlöslich in Äther.

B. Diamine.

(Zweiwertige Amine.)

1. Diamine $C_nH_{2n+4}N_2$.

1. **Diaminomethan, Methylendiamin** $CH_6N_2 = H_2N \cdot CH_2 \cdot NH_2$ *(S. 230).* Siehe Ergw. Bd. I, S. 306.

2. **1.2-Diamino-äthan, Äthylendiamin** $C_2H_8N_2 = H_2N \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot NH_2$ *(S. 230).* *B.* Salzsaures Äthylendiamin entsteht aus Äthylenchlorid durch Einw. von wasserfreiem NH_3 unter hohem Druck (STÄHLER, *B.* **47**, 911). Bei Reduktion von 1.2-Dinitroäthan mit Zinn und Salzsäure (IPATOW, Ж. **49**, 302; *C.* **1923** III, 660). Aus β-Azido-äthyl-

amin durch Reduktion mit Zinn und Salzsäure (FORSTER, NEWMAN, *Soc.* **99**, 1279) oder beim Kochen mit konz. Salzsäure (CURTIUS, *B.* **45**, 1061). — D_4^{25}: 0,898; Viscosität bei 25°: 0,0154 g/cm sec (DUNSTAN, HILDITCH, THOLE, *Soc.* **103**, 138). Capillarer Aufstieg der wäßr. Lösung in Filtrierpapier: SKRAUP, PHILIPPI, *M.* **32**, 362. Absorption ultravioletter Strahlen in alkoh. Lösung: BIELECKI, HENRI, *C. r.* **156**, 1861.

Gleichgewichte zwischen Ammoniakgas und festem Ammoniumchlorid, Äthylendiaminhydrochlorid und basischen Äthylendiaminhydrochloriden sowie zwischen flüssigem Äthylendiamin, festem Ammoniumchlorid und ihren Reaktionsprodukten bei —23° bis +17°: BIDET, *C. r.* **155**, 279; *A. ch.* [9] **2**, 178. Äthylendiaminhydrochlorid gibt mit Natriumnitrit in wäßr. Lösung in der Kälte, schneller beim Sieden, Acetaldehyd (NEUBERG, REWALD, *Bio. Z.* **67**, 131). Bei Einw. von SO_3 und Luft auf wasserfreies Äthylendiamin (TRAUBE, VOCKERODT, *B.* **47**, 938) oder bei Einw. von Ammoniumfluorsulfonat auf seine wäßr. Lösung bildet sich Äthylendiamin-N-sulfonsäure (S. 416) (T., BREHMER, *B.* **52**, 1287). — Äthylendiamin entwickelt mit $CH_3 \cdot MgI$ bei Zimmertemperatur ca. 2 Mol, beim Erwärmen ca. 3 Mol Methan (ZEREWITINOW, *B.* **45**, 2385). Über die Reaktion mit Acetylaceton und mit 3-Methylpentandion-(2.4) vgl. ROSANOW, Ж. **47**, 611; *C.* **1916** I, 923; RÜGHEIMER, *B.* **47**, 2759. Äthylendiamin kondensiert sich in wäßr. Lösung mit 1 Mol Bromcyan unter Bildung von Äthylenguanidin (Syst. No. 3557), mit 0,5 Mol Bromcyan unter Bildung von Diäthylenguanidin (Formel I) (Syst. No. 3798) (PIERRON, *A. ch.* [9] **11**, 361, 366). Salzsaures Äthylendiamin

I. N═══C───NH / $CH_2 \cdot CH_2 \cdot N \cdot CH_2 \cdot CH_2$ II. $S \cdot CS \cdot N \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot N \cdot CS \cdot S$ / H_2C───CO   OC───CH_2

liefert mit Aceton und KCN N.N'-Äthylen-bis-[α-imino-isobuttersäurenitril]; analog reagieren auch andere Aldehyde und Ketone (SCHLESINGER, *B.* **44**, 1135; **45**, 1486; Ж. **46**, 1581). Mit je 1 Mol Diacetonalkohol, KCN und KOH entsteht nach der Behandlung des Reaktionsproduktes mit rauchender Salzsäure die Verbindung $C_9H_{18}O_2N_2$ (Syst. No. 376) (KOHN, OSTERSETZER, *M.* **34**, 783). Läßt man auf Äthylendiaminhydrochlorid in Wasser KOH, CS_2 und Chloressigsäureäthylester nacheinander einwirken, so entsteht N.N'-Äthylen-bis-rhodanin (Formel II) (Syst. No. 4298) (NÄGELE, *M.* **33**, 951). Äthylendiamin kondensiert sich in wäßrig-alkoholischer Lösung mit 2 Mol Phthalid zur Verbindung $[HO \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2—]_2$; mit 1 Mol Lacton der 2-Oxy-diphenylessigsäure zur Verbindung $HO \cdot C_6H_4 \cdot CH(C_6H_5) \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot NH_2$ (BISTRZYCKI, SCHMUTZ, *A.* **415**, 18, 27). Kondensation mit Antipyrin und Formaldehyd: MANNICH, KATHER, *Ar.* **257**, 30.

Beeinflussung des Blutdrucks durch salzsaures Äthylendiamin: DESGREZ, DORLÉANS, *C. r.* **156**, 823. Über die physiologische Wirkung vgl. ferner P. TRENDELENBURG in A. HEFFTER, Handbuch der experimentellen Pharmakologie, Bd. I [Berlin 1923], S. 529.

Verwendung zum Nachweis von Uran: SIEMSSEN, *Ch. Z.* **35**, 139, 742; zur Bestimmung des Acetessigesters: LENK, HAHN, *C.* **1917** I, 699. Anwendung des Mono- oder Dinitrats und des Chlorats zur Herstellung von Sprengstoffen: STÄHLER, D. R. P. 288240; *C.* **1915** II, 1039; D. R. P. 290999; *C.* **1916** I, 817.

Salze des Äthylendiamins mit anorganischen Säuren.

$C_2H_8N_2 + 2HCl$. Sublimiert ohne zu schmelzen (IPATOW, Ж. **49**, 302; *C.* **1923** III, 660). Über basische Äthylendiaminhydrochloride vgl. BIDET, *A. ch.* [9] **2**, 185. — $C_2H_8N_2 + 2HClO_3$. Krystalle (aus Wasser oder Alkohol). Zersetzt sich bei 150° (DATTA, CHOUDHURY, *Am. Soc.* **38**, 1083). Scharf getrocknetes Äthylendiaminchlorat explodiert auf Schlag und kann zu Initialzündungen verwendet werden (STÄHLER, D. R. P. 290999; *C.* **1916** I, 817). — $C_2H_8N_2 + 2HClO_4$. Rhombische Tafeln (HOFMANN, HÖBOLD, QUOOS, *A.* **386**, 314; vgl. Ho., ROTH, Hö., METZLER, *B.* **43**, 2626). Ist bis 280° beständig (Ho., Hö., Q.). Löslichkeit bei 17°: 132 g in 100 g Wasser (Ho., Hö., Q.). Sehr explosiv, kann aber durch Fällen einer alkoh. Lösung mit Äther in einer filzartigen, weniger explosiven Form erhalten werden (STÄHLER, D. R. P. 288114; *C.* **1915** II, 1039). Explodiert beim Eintragen in ein auf 270° erhitztes Reagensrohr (DATTA, CHATTERJEE, *Soc.* **115**, 1010). Reduziert $KMnO_4$ in $NaHCO_3$-Lösung bei gewöhnlicher Temperatur (Ho., Hö., Q.).

Verbindungen des Äthylendiamins (bezw. seiner Salze) mit weiteren anorganischen Stoffen usw.

Vorbemerkung. Die Salze sind in nachstehender Reihenfolge angeordnet: Cu, Ag, Au, Zn, Cd, Hg, Pb, Se, Te, Cr, U, Fe, Co, Ni, Ru, Rh, Os, Pt, wobei Verbindungen, die mehrere Metalle enthalten, bei dem systematisch spätesten Metall zu finden sind. Die Verbindungen eines jeden Metalls werden zuerst nach der Wertigkeit gesondert; bei gleicher Wertigkeit werden zuerst die einkernigen, dann die mehrkernigen Verbindungen gebracht; von den einkernigen werden zuerst die mit einer größeren Koordinationszahl abgehandelt. Bei gleicher Koordinationszahl entscheidet die Ladung des äthylendiaminhaltigen komplexen Radikals; so werden die Salze des $[Co\ en_3]^{\cdots}$-Radikals vor den Salzen von $[Co\ en_2(OH_2)Cl]^{\cdot\cdot}$ gebracht.

— Am Anfang und Schluß längerer Salzreihen werden zur Erleichterung der Übersicht Zeichen ● bezw. ●● gesetzt. — Statt $C_2H_8N_2$ ist in den folgenden Formeln die Abkürzung „en" gebraucht.

[Cu en_3]$(SCN)_2 + 5H_2O$ *(S. 233)*. Rhombisch (FRANK, *Z. Kr.* **47**, 354). — ● Äthylendiamin löst in wäßr. Lösung 0,5 Mol Kupferoxyd auf, wobei sich vermutlich die Verbindung [Cu en_2]$(OH)_2$ bildet (TRAUBE, *B.* **44**, 3320); die entstandene Flüssigkeit kann als Lösungsmittel für Cellulose dienen (T., D. R. P. 245575; *C.* **1912** I, 1411). Beim Eindunsten der Lösung im Hochvakuum bei gewöhnlicher Temperatur läßt sie ein an CuO reicheres Gemisch zurück (T., LOEWE, *B.* **47**, 1913). — Die Salze dieser Reihe sind im *Hptw. Bd. IV, S. 233* als [Cu $en_2(OH_2)_2$]Ac_2 formuliert worden. — [Cu en_2]$Cl_2 + 2H_2O$. Monoklin (FRANK, *Z. Kr.* **47**, 348). — [Cu en_2]$Br_2 + 2H_2O$. Monoklin (F.). — [Cu en_2]$(NO_3)_2 + 2H_2O$. Monoklin (F., *Z. Kr.* **47**, 354). ●● — Magnetische Susceptibilität der Salze $CuCl_2$ + en, $CuBr_2$ + en, $Cu(SCN)_2$ + en, $CuSO_4$ + en + H_2O: ROSENBOHM, *Ph. Ch.* **93**, 703. — $Cu(O_2C\cdot CH_3)_2$ + en + H_2O. Monoklin (F., *Z. Kr.* **47**, 355). — $2CuS_2O_3$ + 3 en + $2H_2O$ (BENRATH, *Z. anorg. Ch.* **99**, 9).

Äthylendiamin löst in wäßr. Lösung $^1/_6$ Mol Ag_2O, wobei vermutlich die Verbindung [Ag en_3]OH entsteht (TRAUBE, *B.* **44**, 3322); beim Eindunsten der Lösung im Vakuum bleibt ein silberreicheres Gemisch zurück, das sich auf Schlag oder Reiben mit einem Metallspatel unter Feuererscheinung zersetzt (T., LOEWE, *B.* **47**, 1914).

$H_3Au(S_2O_3)_2$ + 3en. Weiß, färbt sich bei ca. 150° gelb und zersetzt sich bei höherem Erhitzen; sehr leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol (Höchster Farbw., D. R. P. 276135; *C.* **1914** II, 279; *Frdl.* **12**, 867; Priv.-Mitt. der I. G. Farbenindustrie). — $[AuCl_4]_2enH_2$ + $2H_2O$. Gelbe monokline Tafeln. Schwer löslich in absol. Alkohol, leichter in HCl-haltigem wäßr. Alkohol (GUTBIER, OBERMAIER, *Z. anorg. Ch.* **70**, 415). — $[AuBr_4]_2enH_2 + 2H_2O$. Rote bis braunrote Täfelchen (G., O.).

Äthylendiamin löst in wäßr. Lösung $^1/_6$ Mol $Zn(OH)_2$, wobei sich vermutlich die Base [Znen_3]$(OH)_2$ bildet (TRAUBE, *B.* **44**, 3322). — ● [Znen_3]Cl_2 *(S. 233)*. Rhombisch (FRANK, *Z. Kr.* **47**, 350). Magnetische Susceptibilität: ROSENBOHM, *Ph. Ch.* **93**, 699. — [Znen_3]Cl_2 + $2H_2O$. Monoklin-prismatisch (JAEGER, *R.* **38**, 237). — [Znen_3]Br_2. Rhombisch (F.). — [Znen_3]I_2. Rhombisch (F.). — [Znen_3]SO_4. Rhombisch (F., *Z. Kr.* **47**, 354). — [Znen_3]$(SCN)_2$. Monoklin (F., *Z. Kr.* **47**, 358). ●● — $[Zn(SO_4)_2]enH_2 + 6H_2O$. Krystallographische Beschreibung: F., *Z. Kr.* **47**, 361. — $[Zn(SCN)_4]enH_2 + 4H_2O$. Monoklin (F., *Z. Kr.* **47**, 359).

● [Cden_3]Br_2 *(S. 233)*. Rhombisch (FRANK, *Z. Kr.* **47**, 352). — [Cden_3]I_2. Rhombisch (F.). — [Cden_3]SO_4. Rhombisch (F.). ●● — $Cd(SCN)_2$ + 2en. Monoklin (F., *Z. Kr.* **47**, 358). — $[Cd(SCN)_4]enH_2$. Monoklin (F.).

Über eine Verbindung mit HgO vgl. TRAUBE, LOEWE, *B.* **47**, 1915. — $HgCl_2$ + en. *B.* Aus $HgCl_2$ und Äthylendiamin in Alkohol (T., L.). Pulveriger Niederschlag. — $2HgCl_2$ + en. *B.* Aus Äthylendiamin und $HgCl_2$ in wäßr. Lösung (RÂY, DHAR, *Soc.* **103**, 6). Elektrische Leitfähigkeit in Wasser: R., D. — $HgCl_2$ + 2en + 4HCl *(S. 234)*. Nadeln (aus Wasser) (T., L.). — $HgBr_2$ + 2en + 4HBr (T., L.). — $Hg(NO_3)_2$ + en. Bräunlichgelblich, krystallinisch; elektrische Leitfähigkeit in Wasser: RÂY, DHAR, DE, *Soc.* **101**, 1552.

$PbCl_4$ + en + 2HCl. Gelbes, sehr zersetzliches Krystallmehl (GUTBIER, WISSMÜLLER, *J. pr.* [2] **90**, 506). — $SeBr_4$ + en + 2HBr. Granatrote, trikline (?) Krystalle (GUTBIER, GRÜNEWALD, *J. pr.* [2] **85**, 329). — $TeCl_4$ + en + 2HCl. Gelbe Nadeln, zersetzt sich an der Luft (GUTBIER, FLURY, *J. pr.* [2] **86**, 154). — $TeBr_4$ + en + 2HBr. Rote Nadeln (G., F., *J. pr.* [2] **86**, 160).

● Triäthylendiaminchromisalze [Cren_3]Ac_3 *(S. 234)*. a) dl-Reihe. [Cren_3]Cl_3 + $3H_2O$ (JAEGER, *R.* **38**, 180) bezw. + $3^1/_2$ H_2O (WERNER, *B.* **45**, 867). Ditrigonal-skalenoedrische orangerote Prismen (aus Wasser) (JAE.). Magnetische Susceptibilität: ROSENBOHM, *Ph. Ch.* **93**, 700. Läßt sich durch Umsetzung mit dem Natriumsalz des α-Nitro-d-camphers in optisch-aktive Komponenten spalten; das Salz des d-Triäthylendiaminchroms ist schwerer löslich in Wasser (W.). — [Cren_3]Br_3 + aq. Magnetische Susceptibilität: R. — [Cren_3]I_3 + H_2O. Orangerot, rhombisch-bipyramidal (JAEGER, *R.* **38**, 200). Gelb, in Wasser weniger löslich als die aktiven Formen (W.). Magnetische Susceptibilität: R. — [Cren_3]$(SCN)_3$ + H_2O. Magnetische Susceptibilität: R. — [Cren_3][$Cr(CN)_6$]. Magnetische Susceptibilität: R. — [Cren_3][$Cr(C_2O_4)_3$]. Magnetische Susceptibilität: R. — [Cren_3][$Cr(SCN)_6$]. Magnetische Susceptibilität: R. — [Cren_3][$Co(CN)_6$]. Magnetische Susceptibilität: R. — [Cren_3][$Co(C_2O_4)_3$]. Magnetische Susceptibilität: R. — b) d-Reihe. [Cren_3]I_3 + H_2O. Goldgelbe Kryställchen; $[\alpha]_D^{17}$: +60° (in Wasser; p = 0,5) (W.). $[M]_{5461}$: +34220° (in Wasser; Mittelwert); opt. Drehungsvermögen für verschiedene Wellenlängen: JAEGER, *R.* **38**, 203. Magnetische Susceptibilität: R. — [Cren_3]$(SCN)_3$ + H_2O. Gelb, krystallinisch; $[\alpha]_D^{20}$: +78° (in Wasser; p = 0,5) (W.). — c) l-Reihe. [Cren_3]I_3 + H_2O. $[\alpha]_D^{17}$: —60° (in Wasser; p = 0,5) (W.). Magnetische Susceptibilität: R. — [Cren_3]$(SCN)_3$ + H_2O. $[\alpha]_D^{20}$: —80° (in Wasser; p = 0,5) (W.). ●● — cis-[Cr$en_2(O_2H_4)_2$]Cl_3 *(S. 238)*. Geschwindigkeit der Bildung aus cis-[Cren_2Cl_2]Cl + H_2O

in Wasser (durch Ausflockungsversuche bestimmt): FREUNDLICH, PAPE, *Ph. Ch.* **86**, 475. — cis-$[Cren_2(O_2H_4)_2][Cr(C_2O_4)_3]$ + aq. Magnetische Susceptibilität: ROSENBOHM, *Ph. Ch.* **93**, 708. — cis-$[Cren_2(OH_2)(OH)]S_2O_6$ *(S. 238)*. Liefert beim Kochen mit Essigsäureanhydrid $[en_2Cr(OH)_2Cren_2](S_2O_6)_2$ (DUBSKY, *J. pr.* [2] **90**, 90). — trans-$[Cren_2(OH_2)(OH)]S_2O_6$. Wird von Essigsäureanhydrid in der Kälte nicht angegriffen, beim Kochen weitgehend zersetzt (D., *J. pr.* [2] **90**, 94). — ● Dichlorodiäthylendiaminchromisalze $[Cren_2Cl_2]Ac$ *(S. 235)*. cis-Isomere. a) dl-Reihe. $[Cren_2Cl_2]Cl + H_2O$. *B.* Man erhitzt $[Cren_2(C_2O_4)]Cl + H_2O$ mit konz. Salzsäure und fällt die erkaltete Lösung mit Alkohol (WERNER, *B.* **44**, 3135). Magnetische Susceptibilität: R., *Ph. Ch.* **93**, 700. Läßt sich durch α-Brom-campher-π-sulfonsäure in die optischen Antipoden spalten; durch das NH_4-Salz der α-Brom-d-campher-π-sulfonsäure wird zuerst das l-Salz, durch das NH_4-Salz der l-Säure zuerst das d-Salz gefällt (W.). Die opt.-akt. Salze racemisieren sich in wäßr. Lösung innerhalb weniger Stunden (W.). Geschwindigkeit der Umwandlung in cis-$[Cren_2(O_2H_4)_2]Cl_3$ (S. 400): FREUNDLICH, PAPE, *Ph. Ch.* **86**, 475. — $[Cren_2Cl_2]Br + H_2O$. Magnetische Susceptibilität: R. — $[Cren_2Cl_2]_2S_2O_6$. Magnetische Susceptibilität: R. — $[Cren_2Cl_2]NO_3$. Magnetische Susceptibilität: R. — $[Cren_2Cl_2]SCN$. Magnetische Susceptibilität: R. — b) d-Reihe. $[Cren_2Cl_2]Cl + H_2O$. Violette Nädelchen; sehr leicht löslich in Wasser; $[\alpha]_D^{18}$: +140° (in Wasser; p = 0,5) (W., *B.* **44**, 3138). — $[Cren_2Cl_2]Br$. Rotviolette Nadeln; leicht löslich in Wasser; $[\alpha]_D^{20}$: +124° (in Wasser; p = 0,5) (W.). — $[Cren_2Cl_2]NO_3$. Violettes Krystallpulver; leicht löslich in Wasser; $[\alpha]_D^{20}$: +122° (in Wasser; p = 0,5) (W.). — $[Cren_2Cl_2]_2PtCl_4$. Violettrot (W.). — α-Brom-l-campher-π-sulfonat $[Cren_2Cl_2]C_{10}H_{14}O_4BrS$. Glänzende Krystallschüppchen; ziemlich leicht löslich in Wasser; $[\alpha]_D$: +32° (in Wasser; p = 1) (W.). — c) l-Reihe. $[Cren_2Cl_2]Cl + H_2O$. $[\alpha]_D^{17}$: —140° (in Wasser; p = 0,5); $[\alpha]_D$: —70° (1%ige Lösung in verd. Salzsäure) (W., *B.* **44**, 3138). — $[Cren_2Cl_2]Br$. $[\alpha]_D^{17}$: —130° (in Wasser; p = 0,5) (W.). — $[Cren_2Cl_2]NO_3$. $[\alpha]_D^{18}$: —120° (in Wasser; p = 0,5) (W.). — α-Brom-d-campher-π-sulfonat $[Cren_2Cl_2]C_{10}H_{14}O_4BrS$. Glänzende Krystallschüppchen; ziemlich leicht löslich in Wasser; $[\alpha]_D$: —35° (in Wasser; p = 1) (W.). — trans-Isomere. $[Cren_2Cl_2]NO_3$. Magnetische Susceptibilität: R. — $[Cren_2Cl_2]SCN$. Magnetische Susceptibilität: R. ●● — cis-$[Cren_2Br_2]_2S_2O_6$. Magnetische Susceptibilität: ROSENBOHM, *Ph. Ch.* **93**, 705. — trans-$[Cren_2Br_2]_2S_2O_6$. Magnetische Susceptibilität: R. — ● Oxalatodiäthylendiaminchromisalze $[Cren_2(C_2O_4)]Ac$ *(S. 236)*. a) dl-Reihe. $[Cren_2(C_2O_4)]Cl + H_2O$. Gelbrote Nadeln (aus Wasser); leichter löslich in Wasser als die anderen Salze der Reihe (WERNER, *A.* **405**, 226; vgl. W., *B.* **44**, 3136). Wird bei 100—110° wasserfrei. — $[Cren_2(C_2O_4)]Br + H_2O$ (W.). Magnetische Susceptibilität: ROSENBOHM, *Ph. Ch.* **93**, 701. Wird bei 100° wasserfrei (W., *A.* **405**, 225). — $[Cren_2(C_2O_4)]I$. *B.* Man verrührt $[Cren_2(C_2O_4)][Cren(C_2O_4)_2]$ (S. 402) mit konz. Salzsäure und versetzt den Brei mit festem Kaliumjodid (W., *A.* **405**, 223). Magnetische Susceptibilität: R. — $[Cren_2(C_2O_4)]NO_3$. Hellgelbrote Nadeln (aus Wasser); schwer löslich in kaltem Wasser (W.). Magnetische Susceptibilität: R. — $[Cren_2(C_2O_4)]SCN$. Gelbrote Blättchen (aus Wasser) (W.). Magnetische Susceptibilität: R. — b) d-Reihe. $[Cren_2(C_2O_4)]Br$. *B.* Scheidet sich aus, wenn man eine mit wenig d-$[Coen_2(C_2O_4)]Br$ versetzte wäßr. Lösung von dl-$[Cren_2(C_2O_4)]Br$ mit Alkohol und Äther fällt (WERNER, *B.* **47**, 2181). Orangerotes Pulver. $[\alpha]_\alpha$: +164°; $[\alpha]_D$: +332° (in Wasser; p = 0,125). Racemisiert sich allmählich in wäßr. Lösung. — c) l-Reihe. $[Cren_2(C_2O_4)]Br$. *B.* Aus dem Filtrat des vorstehenden Salzes durch Fällung mit Alkohol und Äther (W.). Orangerotes Pulver. $[\alpha]_\alpha$: —156°; $[\alpha]_D$: —316° (in Wasser; p = 0,125). ●● — ● Oxalatodiaquoäthylendiaminchromisalze. $[Cren(OH_2)_2(C_2O_4)]Cl + H_2O$. *B.* Aus $[Cren(OH_2)(OH)(C_2O_4)]$ (s. u.) durch Verreiben mit Salzsäure (WERNER, *A.* **405**, 240). Rote Krystalle; leicht löslich in Wasser; ziemlich zersetzlich. — $[Cren(OH_2)_2(C_2O_4)]Br + H_2O$. *B.* Aus $[Cren(C_2O_4)_2]K + KI + 2H_2O$ oder aus $[Cren_2(C_2O_4)][Cren(C_2O_4)_2]$ (S. 402) beim Anrühren mit bei 0° gesättigter Bromwasserstoffsäure (W., *A.* **405**, 238). Rotes krystallines Pulver (aus Wasser + HBr). — $[Cren(OH_2)_2(C_2O_4)]NO_3 + H_2O$. *B.* Aus $[Cren(OH_2)(OH)(C_2O_4)]$ und HNO_3 (W.). Rote Krystalle; ziemlich leicht löslich in Wasser; zersetzt sich beim Aufbewahren. — $[Cren(OH_2)_2(C_2O_4)]_2C_2O_4 + H_2O$. Rote Krystalle; schwer löslich in Wasser (W.). ●● — Dirhodanodiäthylendiaminchromisalze $[Cren_2(SCN)_2]Ac$ *(S. 236)*. Magnetische Susceptibilität des Bromids, sauren Sulfats, Nitrats und Rhodanids der cis-Reihe, sowie des Bromids, Nitrats und Rhodanids der trans-Reihe: ROSENBOHM, *Ph. Ch.* **93**, 700, 705. Magnetische Susceptibilität von cis- und trans-$[Cren_2(SCN)_2]_3[Cr(SCN)_6]$: R., *Ph. Ch.* **93**, 708. — Oxalatohydroxoaquoäthylendiaminchrom $[Cren(OH_2)(OH)(C_2O_4)] + H_2O$ [1]. *B.* Bei Einw. von konz. Ammoniak auf $[Cren(OH_2)_2(C_2O_4)]Br + H_2O$ (s. o.) (W., *A.* **405**, 239). Violettes Pulver; fast unlöslich in Wasser, sehr leicht löslich in wäßr. Ammoniak (W.). Magnetische Susceptibilität: ROSENBOHM, *Ph. Ch.* **93**, 701. — ● Dioxalatoäthylendiamin-chromiate $[Cren(C_2O_4)_2]Me^I$. $[Cren(C_2O_4)_2]K + H_2O$. *B.* Man übergießt 20 g $[Cren(C_2O_4)_2]K + KI + 2H_2O$ mit 63 cm^3 Wasser von 70° und fügt eine Lösung

[1]) Der Wassergehalt ist im Original nicht angegeben, er ergibt sich jedoch aus der Analyse.

von 6,4 g $AgNO_3$ hinzu oder man krystallisiert $[Cren(C_2O_4)_2]K + KI + 2H_2O$ mehrfach aus heißem Wasser um (WERNER, *A.* **406**, 289). Granatrote Prismen. — $[Cren(C_2O_4)_2]K + KI + 2H_2O$ *(S. 239)*. *B.* Zur Bildung aus $[Cr(C_2O_4)_3]K_3 + 3H_2O$ vgl. a. W., *A.* **406**, 286. Man erwärmt $K[Cr(C_2O_4)_2(H_2O)_2] + aq$ in wäßr. Lösung mit Äthylendiamin, filtriert und versetzt das Filtrat mit festem Kaliumjodid (W.). — $[Cren(C_2O_4)_2]Ag + H_2O$. Schwer löslich in Wasser (W.). — $[Cren(C_2O_4)_2]_2Sr + 2H_2O$. Fast unlöslich in kaltem, schwer löslich in heißem Wasser; zersetzt sich beim Kochen mit Wasser unter Abscheidung von Strontiumoxalat (W.). — $[Cren_2(C_2O_4)][Cren(C_2O_4)_2]$ *(S. 236)*. *B.* Beim Aufkochen eines Gemenges von 100 g $K_3[Cr(C_2O_4)_3] + 3H_2O$ mit 320 cm^3 10%iger wäßr. Äthylendiaminlösung (W., *A.* **405**, 222). Magnetische Susceptibilität: ROSENBOHM, *Ph. Ch.* **93**, 708. — $[Coen_2(C_2O_4)][Cren(C_2O_4)_2]$ s. S. 410. ●● — ● Tetraäthylendiamindioldichromisalze $[Cr_2en_4(OH)_2]Ac_4$ = $\left[en_2Cr\genfrac{}{}{0pt}{}{HO}{HO}Cren_2\right]Ac_4$ *(S. 238)*. $[Cr_2en_4(OH)_2]Cl_4 + 2H_2O$. Dunkelblauviolette Krystallaggregate (DUBSKY, *J. pr.* [2] **90**, 91). — $[Cr_2en_4(OH)_2]Br_4 + 2H_2O$. *B.* Beim Kochen von cis-$[Cren_2(OH_2)(OH)]S_2O_6$ (S. 401) mit Acetanhydrid und Verreiben des Reaktionsproduktes mit NH_4Br und Wasser (D.). Magnetische Susceptibilität: ROSENBOHM, *Ph. Ch.* **93**, 710. — $[Cr_2en_4(OH)_2]I_4 + 2H_2O$ (D.). Magnetische Susceptibilität: R. — $[Cr_2en_4(OH)_2](S_2O_6)_2$. Violettstichig rotes Krystallpulver (D.). — $[Cr_2en_4(OH)_2](CrO_4)_2 + 4H_2O$. Braunrote Krystalle (D., *J. pr.* [2] **90**, 94, 118). — $[Cr_2en_4(OH)_2](NO_3)_4 + 2H_2O$. Dunkelblauviolette Krystalle (D., *J. pr.* [2] **90**, 93). — $[Cr_2en_4(OH)_2](SCN)_4$. Rotstichig blauviolette Krystalle (D.). ●●

Fällungen mit Uran-Salzen: SIEMSSEN, *Ch. Z.* **35**, 139, 742.

$Na_2(C_2H_8N_2)Fe(CN)_5$(?). *B.* Aus Nitroprussidnatrium und Äthylendiamin in wäßr. Lösung (MANCHOT, WORINGER, *B.* **46**, 3517). Gelbe Krystalle. Absorbiert in essigsaurer Lösung Stickoxyd, Sauerstoff und Kohlenoxyd, wobei sich mit CO das Salz $Na_3[Fe(CN)_5(CO)]$ bildet. — $FeCl_3 + en + 2HCl + H_2O$. *B.* Aus $FeCl_3$ und salzsaurer Äthylendiaminlösung (SPACU, *C.* **1914** I, 2141). Rötlichorange Krystalle. — $Fe_2(SO_4)_3 + 2en + 3H_2SO_4 + H_2O$. *B.* Aus $Fe_2(SO_4)_3$ und Äthylendiaminsulfat in siedendem Wasser (SPACU, *C.* **1914** II, 608). Weißes Pulver. — $Fe_2(SO_4)_3 + 3(NH_4)_2SO_4 + 2en + 8NH_3 + H_2O$. *B.* Aus $Fe_2(SO_4)_3 + 2en + 3H_2SO_4 + H_2O$ und trocknem NH_3 (SPACU, *C.* **1914** II, 608). Hellbraunes Pulver.

Verbindung des Äthylendiaminthiodiglykolats mit Kobaltothiodiglykolat $C_2H_8N_2(HO_2C·CH_2)_2S + Co(O_2C·CH_2)_2S + 2H_2O$. Braunrote Tafeln (PRICE, BRAZIER, *Soc.* **107**, 1371).

● Triäthylendiaminkobaltisalze $[Coen_3]Ac_3$ *(S. 240)*. a) dl-Reihe. $[Coen_3]Cl_3 + 3H_2O$. D: 1,513; Dichte des getrockneten Salzes: 1,435 (LORENZ, POSEN, *Z. anorg. Ch.* **96**, 221). Magnetische Susceptibilität: ROSENBOHM, *Ph. Ch.* **93**, 706. Absorptionsspektrum der wäßr. Lösung: SHIBATA, URBAIN, *C. r.* **157**, 594. Leitvermögen und Überführungszahl wäßr. Lösungen: L., P., *Z. anorg. Ch.* **96**, 86, 94. Kann durch Umsetzung mit $^3/_2$ Mol d-weinsaurem Silber und fraktionierte Krystallisation des Filtrats in die optischen Antipoden zerlegt werden (WERNER, *B.* **45**, 126). — $[Coen_3]Br_3 + 3H_2O$. *B.* Man löst Kobaltochlorid in Äthylendiaminlösung, oxydiert durch einen Luftstrom, macht mit HCl sauer, fällt mit NH_4NO_3 trans-$[Coen_2Cl_2]NO_3$ aus und versetzt das Filtrat mit NaBr (WERNER, *B.* **45**, 125). Man erwärmt trans-$[Coen_2Cl_2]Cl$ mit Äthylendiamin und fällt mit NaBr (JAEGER, *Z. Kr.* **55**, 224; *R.* **38**, 182). Pseudo-ditrigonal-skalenoedrisch, in Wirklichkeit wahrscheinlich monoklin; dichroitisch (orangerot und orangegelb); D_4^{25}: 1,845 (J.). Magnetische Susceptibilität: R. Läßt sich wie das vorstehende Salz in die optischen Antipoden spalten (W.). — $[Coen_3]Br_3 + 4H_2O$ (W., *A.* **375**, 71). — $[Coen_3]I_3 + H_2O$. Dunkelrote, bis rotbraune, rhombisch-bipyramidale Krystalle; D_4^{25}: 2,270 (J., *Z. Kr.* **55**, 235; *R.* **38**, 205). — $[Coen_3](ClO_4)_3$. Rhombisch bipyramidale dichroitische (orange und orangegelb) Tafeln; D_4^{25}: 1,878 (J., *Z. Kr.* **55**, 242; *R.* **38**, 231). — $[Coen_3](NO_2)_3$. Orangegelbe hexagonale Tafeln (J., *Z. Kr.* **55**, 245; *R.* **38**, 237). — $[Coen_3](NO_3)_3$. D_4^{25}: 1,709 (J., *Z. Kr.* **55**, 231; *R.* **38**, 214). Magnetische Susceptibilität: R. — $[Coen_3](SCN)_3$. Rotgelbe oder gelbbraune, rhombisch-bipyramidale Krystalle (J., *Z. Kr.* **55**, 238; *R.* **38**, 226). D_4^{25}: 1,510 (J., Priv.-Mitt.). Magnetische Susceptibilität: ROSENBOHM, *Ph. Ch.* **93**, 695. — $[Coen_3][Cr(CN)_6] + aq$. Magnetische Susceptibilität: R., *Ph. Ch.* **93**, 707. — $[Cren_3][Co(CN)_6]$ s. S. 400. — $[Coen_3][Cr(C_2O_4)_3] + aq$. Magnetische Susceptibilität: R. — $[Cren_3][Co(C_2O_4)_3]$ s. S. 400. — d-Tartrat $[Coen_3]_2(C_4H_4O_6)_3$. Hellgelbe Nädelchen. Läßt sich durch Krystallisation in einen schwerer löslichen linksdrehenden und einen leichter löslichen rechtsdrehenden Teil zerlegen; ist aber zur Spaltung weniger geeignet als $[Coen_3]Cl(C_4H_4O_6)$ und $[Coen_3]Br(C_4H_4O_6)$ (s. u.) (WERNER, *B.* **45**, 126). — b) d-Reihe. $[Coen_3]Cl_3 + H_2O$. Goldgelbe Nadeln; $[\alpha]_D^{15}$: +152°; $[\alpha]_\alpha^{24}$: +45° (in Wasser; p = 1) (WERNER, *B.* **45**, 129). Magnetische Susceptibilität: ROSENBOHM, *Ph. Ch.* **93**, 695. — $[Coen_3]Br_3 + 2H_2O$. Braunrote, ditetragonal-bipyramidale Prismen; D_4^{25}: 1,971; Drehung im krystallinischen Zustande: JAEGER, *Z. Kr.* **55**, 218, 226; *R.* **38**, 187. $[\alpha]_D$: +117°; $[\alpha]_\alpha$: +32° (1%ige wäßr. Lösung) (W.); $[M]_{675}$: ca. 16700°; $[M]_{591}$: ca. 60300° (in Wasser; Mittel-

werte) (J.). Magnetische Susceptibilität: R. Röntgenogramm: J. — $[Coen_3]I_3 + H_2O$. Dunkelrote rhombisch-bipyramidale Nadeln; D_4^{25}: 2,289; $[M]_{626,5}$: ca. $+36000^0$; $[M]_{591}$: ca. $+58600^0$ (in Wasser; p = 0,59) (J., *Z. Kr.* **55**, 220, 236; *R.* **38**, 207). Magnetische Susceptibilität: R. — $[Coen_3](ClO_4)_3$. Braunrote, rhombisch-bisphenoidische Tafeln; D_4^{25}: 1,881; $[M]_{660}$: ca. $+21200^0$; $[M]_{508,5}$: ca. 259000^0 (in Wasser; p = 0,57) (J., *Z. Kr.* **55**, 221, 243; *R.* **38**, 233). — $[Coen_3](NO_3)_3$. Dunkelrote, rhombisch-bisphenoidische Tafeln; D_4^{25}: 1,725; $[M]_{660}$: ca. $+13600^0$; $[M]_{526}$: ca. $+166000^0$ (in Wasser; p = 0,68) (J., *Z. Kr.* **55**, 219, 234; *R.* **38**, 216). Leicht löslich in Wasser; $[\alpha]_D^{24}$: $+132^0$; $[\alpha]_\alpha^{24}$: $+46^0$ (in Wasser; p = 1) (WERNER, *B.* **45**, 130). Magnetische Susceptibilität: R. — $[Coen_3](SCN)_3$. Orange- bis blutrote rhombisch-bipyramidale Tafeln; D_4^{25}: 1,502; $[M]_{642,5}$: ca. $+16400^0$; $[M]_{559,5}$: ca. $+66300^0$ (in Wasser; p = 0,68) (J., *Z. Kr.* **55**, 220, 239; *R.* **38**, 228). — Chlorid-d-tartrat $[Coen_3]Cl(C_4H_4O_6) + 5H_2O$. *B.* Scheidet sich zuerst aus beim Konzentrieren einer aus je 1 Mol dl-$[Coen_3]Cl_3$ und d-weinsaurem Silber in Wasser entstandenen und vom AgCl abfiltrierten Lösung (W., *B.* **45**, 126). Braungelb, triklin-pedial (JAEGER, *Z. Kr.* **55**, 228; *R.* **38**, 185). $[\alpha]_D^{24}$: $+101^0$; $[\alpha]_\alpha^{24}$: $+35^0$ (in Wasser; p = 1) (W.). — Bromid-d-tartrat $[Coen_3]Br(C_4H_4O_6) + 5H_2O$. *B.* Scheidet sich zuerst aus beim Konzentrieren einer aus je 1 Mol dl-$[Coen_3]Br_3$ und d-weinsaurem Silber in Wasser entstandenen und vom AgBr abfiltrierten Lösung (W.). Orangebraun, triklin-pedial (JAEGER, *Z. Kr.* **55**, 229; *R.* **38**, 186). $[\alpha]_D$: $+98^0$; $[\alpha]_\alpha$: $+38^0$ (in Wasser; p = 1) (W.). — c) l-Reihe. $[Coen]_3Cl_3 + H_2O$. $[\alpha]_D^{25}$: -154^0; $[\alpha]_\alpha$: -45^0 (in Wasser; p = 1) (WERNER, *B.* **45**, 129). Magnetische Susceptibilität: R., *Ph. Ch.* **93**, 706). — $[Coen_3]Br_3 + 2H_2O$. $[\alpha]_D$: -115^0; $[\alpha]_\alpha$: -32^0 (in Wasser; p = 1) (W.). Braunrot, ditetragonal-bipyramidal; D_4^{25}: 1,972; $[M]_{675}$: ca. -16000^0 (in Wasser; p=6,7); $[M]_{508,5}$: ca. -228000^0 (in Wasser; p = 0,47) (JAEGER, *Z. Kr.* **55**, 218, 230; *R.* **38**, 189). Magnetische Susceptibilität: R. — $[Coen_3]I_3 + H_2O$. Dunkelrot, rhombisch-bipyramidal; D_4^{25}: 2,288; $[M]_{626,5}$: ca. -35000^0; $[M]_{591}$: ca. -61000^0 (in Wasser; p = 0,55) (JAEGER, *Z. Kr.* **55**, 220, 237; *R.* **38**, 209). — $[Coen_3](ClO_4)_3$. Orangegelb, rhombisch-bisphenoidisch; D_4^{25}: 1,888; $[M]_{660}$: ca. -21200^0; $[M]_{508,5}$: ca. -259000^0 (in Wasser; p = 0,57)(JAEGER, *Z. Kr.* **55**, 221, 244; *R.* **38**, 234). — $[Coen_3](NO_3)_3$. Dunkelrot, rhombisch-bisphenoidisch; D_4^{25}: 1,729; $[M]_{660}$: ca. -15900^0; $[M]_{526}$: ca. -145000^0 (in Wasser; p = 0,82) (JAEGER, *Z. Kr.* **55**, 219, 232; *R.* **38**, 218). $[\alpha]_D$: -130^0; $[\alpha]_\alpha$: -44^0 (in Wasser; p = 1) (W.). Magnetische Susceptibilität: R. — $[Coen_3](SCN)_3$. Orange- bis blutrote rhombisch-bipyramidale Prismen; D_4^{25}: 1,496; $[M]_{642,5}$: ca. -19400^0; $[M]_{542}$: ca. -133000^0 (in Wasser; p = 0,81) (JAEGER, *Z. Kr.* **55**, 220, 241; *R.* **38**, 230). ●● — ● Diammindiäthylendiaminkobaltisalze $[Coen_2(NH_3)_2]Ac_3$ *(S. 246)*. Zur Konfiguration vgl. WERNER, *A.* **386**, 199. *B.* Bei Einw. von flüssigem Ammoniak auf trans-$[Coen_2Cl_2]Cl$, cis- oder trans-$[Coen_2Br_2]Br$, trans-$[Coen_2(NH_3)Cl]Cl_2$, cis- oder trans-$[Coen_2(NH_3)Br]Br_2$ entsteht viel cis- und wenig trans-Isomeres. Sie können durch Ausfällung der trans-Verbindung mit $Na_2S_2O_3$ und der cis-Verbindung (aus dem Filtrat) mit Jod und HI getrennt werden. cis- bezw. trans-Isomere entstehen einzeln, wenn man cis- bezw. trans-$[Coen_2(NH_3)(SCN)]Ac_2$ mit konz. H_2O_2 in verd. Schwefelsäure oxydiert (W., *A.* **386**, 200, 208). — cis-Isomere (im *Hptw.* als trans-Reihe bezeichnet). *B.* s. oben. a) dl-Reihe. Eine Spaltung der dl-Salze in die optischen Antipoden ist nicht gelungen (WERNER, SHIBATA, *B.* **45**, 3287). — $[Coen_2(NH_3)_2]Cl_3 + [Coen_2(NH_3)_2]Cl(C_2O_4)$. Hellgelbe Krystalle, sehr leicht löslich in Wasser (WERNER, *A.* **386**, 78). — $[Coen_2(NH_3)_2]I_3 + [Coen_2(NH_3)_2]I(C_2O_4)$. *B.* Beim Erhitzen von $[Coen_2(C_2O_4)]Cl$ mit gesättigter Ammoniaklösung auf 110° und Fällen des Reaktionsproduktes mit KI (W.). Braune Säulen. — b) d-Reihe. $[Coen_2(NH_3)_2]Cl_3$. Goldgelbe Prismen (aus Wasser + Alkohol); $[\alpha]_D^{21}$: $+50^0$; $[\alpha]_\alpha^{21}$: $+15^0$ (in Wasser; p = 0,5) (WERNER, SHIBATA, *B.* **45**, 3291). — $[Coen_2(NH_3)_2]Br_3 + 0,5H_2O$. Tiefgelbe Nadeln, leicht löslich in Wasser; $[\alpha]_D^{23}$: $+37^0$; $[\alpha]_\alpha^{23}$: $+11^0$ (in Wasser; p = 0,5) (W.). — $[Coen_2(NH_3)_2]I_3$. Dunkelgelbe Nadeln; färbt sich an der Luft dunkel; $[\alpha]_D^{24}$: $+29^0$ (in Wasser; p = 0,5) (W.). — $[Coen_2(NH_3)_2](ClO_4)_3 +$ aq. Gelbe Krystalle (aus Wasser); $[\alpha]_D^{22}$: $+32^0$ (in Wasser; p = 0,5) (W.). — $[Coen_2(NH_3)_2]_2(S_2O_6)_3 + 3,5H_2O$. Krystalle; $[\alpha]_D^{23}$: $+24^0$ (in Wasser; p = 0,5) (W.). — $[Coen_2(NH_3)_2](NO_3)_3$. Goldgelbe Nadeln (aus Wasser + Alkohol); sehr leicht löslich in Wasser; $[\alpha]_D^{21,5}$: $+46^0$; $[\alpha]_\alpha^{21,5}$: $+14^0$ (in Wasser; p = 0,5) (W.). — α-Brom-d-campher-π-sulfonat $[Coen_2(NH_3)_2](C_{10}H_{14}O_4BrS)_3$. *B.* Durch Einw. von flüssigem Ammoniak auf das α-Brom-d-campher-π-sulfonat d-$[Coen_2(NH_3)Br](C_{10}H_{14}O_4BrS)_2$ oder in geringerer Ausbeute durch Einw. von flüssigem Ammoniak auf andere Salze d-$[Coen_2(NH_3)Br]Ac_2$ (s. S. 405) und Fällen des Reaktionsproduktes mit α-brom-d-campher-π-sulfonsaurem Ammonium (W., SH.). Gelbliche Krystalle (aus Wasser); schwer löslich in Wasser; $[\alpha]_D^{24}$: $+81^0$; $[\alpha]_\alpha^{23,5}$: $+41^0$ (in Wasser; p = 0,5). — c) l-Reihe. $[Coen_2(NH_3)_2]Cl_3$. Goldgelbe Prismen (aus Wasser + Alkohol); $[\alpha]_D^{22}$: -51^0; $[\alpha]_\alpha^{22}$: -16^0 (in Wasser; p = 0,5) (W., SH.). — $[Coen_2(NH_3)_2]Br_3 + 0,5H_2O$. Tiefgelbe Nadeln; leicht löslich in Wasser; $[\alpha]_D^{22}$: -37^0; $[\alpha]_\alpha^{22}$: -9^0 (in Wasser; p = 0,5) (W., SH.). — $[Coen_2(NH_3)_2]I_3$. Dunkelgelbe Nadeln; färbt sich an der Luft dunkel; $[\alpha]_D^{24}$: -28^0 (in Wasser; p = 0,5) (W., SH.).

— $[Coen_2(NH_3)_2](ClO_4)_3$ + aq. Gelbe Krystalle (aus Wasser); $[\alpha]_D^{22}$: —33°; $[\alpha]_\alpha^{22}$: —7° (in Wasser; p = 0,5) (W., SH.). — $[Coen_2(NH_3)_2](NO_3)_3$. Goldgelbe Nadeln (aus Wasser + Alkohol); sehr leicht löslich in Wasser; $[\alpha]_D^{23,5}$: —44°; $[\alpha]_\alpha^{23,5}$: —12° (in Wasser; p = 0,5) (W., SH.). α-Brom-l-campher-π-sulfonat $[Coen_2(NH_3)_2](C_{10}H_{14}O_4BrS)_3$. *B.* Durch Einw. von flüssigem Ammoniak auf das α-Brom-l-campher-π-sulfonat l-$[Coen_2(NH_3)Br](C_{10}H_{14}O_4BrS)_2$ oder in geringerer Ausbeute durch Einw. von flüssigem Ammoniak auf ein anderes Salz l-$[Coen_2(NH_3)Br]Ac_2$ (s. S. 405) und Fällen des Reaktionsproduktes mit α-Brom-l-campher-π-sulfonsaurem Ammonium (W., SH.). Gelbliche Krystalle (aus Wasser); schwer löslich in Wasser; $[\alpha]_D^{24}$: —80°; $[\alpha]_\alpha^{23,5}$: —40° (in Wasser; p = 0,5). — trans-Isomere (im *Hptw.* als cis-Reihe bezeichnet). *B.* s. S. 403. — $[Coen_2(NH_3)_2]Cl_3 + H_2O$. D: 1,643; Dichte des getrockneten Salzes: 1,644 (LORENZ, POSEN, *Z. anorg. Ch.* **96**, 221). Leitvermögen und Überführungszahl wäßr. Lösungen: L., P., *Z. anorg. Ch.* **96**, 94. — $[Coen_2(NH_3)_2]Br_3 + H_2O$ (WERNER, *A.* **386**, 201; vgl. W., SHIBATA, *B.* **45**, 3290). ●●

● Diaquodiäthylendiaminkobaltisalze $[Coen_2(OH_2)_2]Ac_3$ *(S. 245).* cis-Reihe. $[Coen_2(OH_2)_2]Br_3$. *B.* Aus cis-$[Coen_2(OH_2)(OH)]Br_2 + H_2O$ (s. unten) beim Verreiben mit konz. Bromwasserstoffsäure (WERNER, *A.* **386**, 89). — $[Coen_2(OH_2)_2]_2(SO_4)_3$. Rote Nadeln (W.). — $[Coen_2(OH_2)_2](NO_3)_3 + H_2O$. Rote Tafeln (aus HNO_3-haltigem Wasser + Alkohol) (W.). — trans-Reihe. $[Coen_2(OH_2)_2]_2(SO_4)_3$. Braunrote Blättchen (aus verd. Schwefelsäure durch Alkohol) (W., *A.* **386**, 92). — $[Coen_2(OH_2)_2]_2(S_2O_6)_3$. Braunrote Nadeln (aus Wasser durch Alkohol); leicht löslich in Wasser (W.). — $[Coen_2(OH_2)_2](NO_3)_3$. Braunrote Nadeln (aus verd. Salpetersäure) (W.). — $[Coen_2(OH_2)_2](SCN)_3 + 0,5 H_2O$. Dunkelbraune Tafeln; zersetzt sich bei Zimmertemperatur nach einigen Tagen, sofort bei 80° (W.). ●●

● Aquoammindiäthylendiaminkobaltisalze $[Coen_2(OH_2)(NH_3)]Ac_3$. cis-Reihe. $[Coen_2(OH_2)(NH_3)]Br_3 + H_2O$. *B.* Man setzt cis-$[Coen_2(NH_3)Cl]S_2O_6$ mit Ag_2O um und fällt das Filtrat mit Bromwasserstoffsäure (WERNER, *A.* **386**, 187, 192). Rote Krystalle (aus Wasser + Alkohol). In Wasser leichter löslich als das trans-Bromid. — trans-Reihe. $[Coen_2(OH_2)(NH_3)]Br_3 + H_2O$. *B.* Durch Einw. von KOH auf cis- oder trans-$[Coen_2(NH_3)Cl]Ac_2$ oder von Ag_2O auf trans-$[Coen_2(NH_3)Cl]S_2O_6$ und Behandlung des Filtrats mit konz. Bromwasserstoffsäure, neben cis-$[Coen_2(OH_2)(NH_3)]Br_3 + H_2O$; das Gemisch von cis- und trans-Form wird durch fraktionierte Krystallisation (gegebenenfalls der Nitrate) getrennt (W., *A.* **386**, 186, 189). Ziegelrote Nadeln (aus Wasser durch Alkohol); leicht löslich in Wasser. — $[Coen_2(OH_2)(NH_3)]I_3 + H_2O$. Braunrote Prismen (aus Wasser durch Alkohol); ziemlich leicht löslich in Wasser (W.). — $[Coen_2(OH_2)(NH_3)](NO_3)_3$. Feuerrote Prismen (aus Wasser) (W.). — $[Coen_2(OH_2)(NH_3)]_2[PtCl_4]_3 + 2H_2O$. Hellbraune Kryställchen; schwer löslich in Wasser (W.). — $[Coen_2(OH_2)(NH_3)]_2[PtCl_6]_3 + 2H_2O$. Dunkelbraunrot, kleinkrystallinisch; sehr wenig löslich in Wasser (W.). ●●

● Hydroxoaquodiäthylendiaminkobaltisalze $[Coen_2(OH_2)(OH)]Ac_2$ *(S. 245).* cis-Reihe. $[Coen_2(OH_2)(OH)]Br_2 + H_2O$. *B.* Man behandelt $[Coen_2(CO_3)]Br$ mit Salpetersäure, macht alkalisch und fällt mit NaBr aus (WERNER, MATISSEN, *Helv.* **1**, 79). Magnetische Susceptibilität: ROSENBOHM, *Ph. Ch.* **93**, 704. — $[Coen_2(OH_2)(OH)]S_2O_6$. *Darst.* aus cis-$[Coen_2(OH_2)_2]Cl_3 + 2H_2O$: W., *A.* **375**, 83. Magnetische Susceptibilität: R. Geht beim Erhitzen auf 100—110° oder beim Kochen mit Acetanhydrid in $[en_2Co(OH)_2Coen_2](S_2O_6)_2$ (S. 412) über (DUBSKY, *J. pr.* [2] **90**, 84). — trans-Reihe. $[Coen_2(OH_2)(OH)]Br_2$. *B.* Man löst cis-$[Coen_2Cl_2]Cl$ in konz. Ammoniak und verreibt mit NaBr (WERNER, *A.* **386**, 97). Man läßt eine Lösung von trans-$[Coen_2(OH_2)_2]Br_3$ in konz. Ammoniak über P_2O_5 eindunsten (W., *A.* **386**, 99). Rot, löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol und Äther (W.). Magnetische Susceptibilität: ROSENBOHM, *Ph. Ch.* **93**, 697. — $[Coen_2(OH_2)(OH)]I_2$. Rotbraun, mikrokrystallinisch (W.). — $[Coen_2(OH_2)(OH)]S_2O_6$. Hellrotes Pulver; sehr wenig löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol und Äther (W.). Magnetische Susceptibilität: R. Liefert beim Kochen mit Essigsäureanhydrid $[en_2Co(OH)_2Coen_2](S_2O_6)_2$ (S. 412) (DUBSKY, *J. pr.* [2] **90**, 88). — Nitrat. *B.* Aus trans-$[Coen_2Br_2]NO_3$ mit verd. Ammoniak (W., *A.* **386**, 100). ●● —

● cis-Chloroaquodiäthylendiaminkobaltisalze $[Coen_2(OH_2)Cl]Ac_2$. $[Coen_2(OH_2)Cl]Cl_2$. Rotviolett, mikrokrystallinisch; sehr leicht löslich in Wasser (WERNER, *A.* **386**, 123). — $[Coen_2(OH_2)Cl]Br_2 + H_2O$. Violette Krystalle; leicht löslich in Wasser (W.). Geht bei 105° in ein Gemisch von cis- und trans-$[Coen_2ClBr]Br$ über (W., TSCHERNOFF, *B.* **45**, 3297). — $[Coen_2(OH_2)Cl]SO_4 + 1,5H_2O$. *B.* Man erhitzt die wäßr. Lösung von trans-$[Coen_2Cl_2]Cl$, läßt erkalten und fällt mit festem Ammoniumsulfat aus (W.; W., TSCH.). Rote Krystalle; ziemlich schwer löslich in Wasser. — $[Coen_2(OH_2)Cl](NO_3)_2$. Dunkelviolett, mikrokrystallinisch; leicht löslich in Wasser. Geht beim Aufbewahren in cis-$[Coen_2Cl(NO_2)]NO_3$ über (W.). — $[Coen_2(OH_2)Cl](NO_3)Br$. Bläulichviolett (W.). ●● — ● Chloroammindiäthylendiaminkobaltisalze $[Coen_2(NH_3)Cl]Ac_2$. Die im *Hptw.*, *S. 246*, beschriebenen Verbindungen gehören zur cis-Reihe (WERNER, *A.* **386**, 164). — cis-Reihe. a) dl-Salze. $[Coen_2(NH_3)Cl]Cl_2$. *B.* Aus trans-$[Coen_2Cl_2]Cl$ beim Verreiben mit konz. Ammoniak (WERNER, *B.* **44**, 1890; *A.* **386**, 165). Rubinrote Prismen (aus konz. Salzsäure) (W., *A.* **386**, 165). Magnetische

Susceptibilität: ROSENBOHM, *Ph. Ch.* **93**, 706. Läßt sich durch Umsetzung mit α-brom-
d-campher-π-sulfonsaurem Silber in die optischen Antipoden spalten (W., *B.* **44**, 1890).
— $[Coen_2(NH_3)Cl]Br_2$. *B.* Aus cis-$[Coen_2Cl_2]Cl$ durch Auflösen in konz. Ammoniak, Ein-
dunstenlassen über P_2O_5 und Fällen mit NaBr (W., *A.* **386**, 99). Bläulichrot; leicht löslich
in Wasser; unlöslich in Alkohol und Äther. — $[Coen_2(NH_3)Cl](ClO_4)Cl$. Rote Prismen (W.,
A. **386**, 166). — $[Coen_2(NH_3)Cl]S_2O_6$. Kurze Krystalle (aus Wasser) (W.). — $[Coen_2(NH_3)Cl]$
$(NO_2)_2$. Ziegelrot, krystallinisch (W.). — b) d-Salze. $[Coen_2(NH_3)Cl]Br_2$. Kirschrote Blätt-
chen (aus Wasser durch konz. Bromwasserstoffsäure); leicht löslich in Wasser; $[\alpha]_{665}$: ca.
43,1° (in Wasser; p = 1) (WERNER, *B.* **44**, 1892). — α-Brom-d-campher-π-sulfonat
$[Coen_2(NH_3)Cl](C_{10}H_{14}O_4BrS)_2$. *B.* s. oben. Rote Prismen (aus Wasser); in Wasser bedeutend
schwerer löslich als das α-Brom-d-campher-π-sulfonat der l-Reihe; $[\alpha]_{665}$: ca. + 69,5° (in Wasser;
p = 1) (W.). — c) l-Salze. $[Coen_2(NH_3)Cl]Br_2$. $[\alpha]_{665}$: ca. —43,0° (in Wasser; p = 1) (W.).
— α-Brom-d-campher-π-sulfonat $[Coen_2(NH_3)Cl](C_{10}H_{14}O_4BrS)_2$. Blaurote Nadeln;
$[\alpha]_{665}$: ca. + 31° (in Wasser; p = 1) (W.). — trans-Reihe. $[Coen_2(NH_3)Cl]Cl_2 + H_2O$. *B.*
Neben viel cis-$[Coen_2(NH_3)Cl]Cl_2$ bei der Einw. von konzentriertem methylalkoholischem
Ammoniak auf trans-$[Coen_2Cl_2]Cl$ (WERNER, *A.* **386**, 170, 173). Bei Einw. von H_2O_2 auf
trans-$[Coen_2(SCN)Cl]SCN$ in verd. Schwefelsäure und nachfolgendem Eindampfen mit konz.
Salzsäure (W., *A.* **386**, 170). Hellrubinrote Prismen (aus Wasser durch Alkohol); sehr leicht
löslich in Wasser. — $[Coen_2(NH_3)Cl](ClO_4)Cl$. Hellrote Blättchen oder Nadeln (W.). —
$[Coen_2(NH_3)Cl](SO_4H)Cl$. *B.* Bei mehrmaligem Eindampfen einer Lösung von trans-
$[Coen_2(NH_3)(NO_2)]S_2O_6 + H_2O$ in konz. Salzsäure (W.). Rubinrote Tafeln; die wäßrige Lösung
reagiert stark sauer. — $[Coen_2(NH_3)Cl]S_2O_6 + H_2O$. Hellblaurote Nadeln (aus Wasser)
(W.). Magnetische Susceptibilität: ROSENBOHM, *Ph. Ch.* **93**, 696. ●● — ● cis-Bromo-
aquodiäthylendiaminkobaltisalze $[Coen_2(OH_2)Br]Br_2 + H_2O$. *B.* Man erwärmt
cis-$[Coen_2(OH_2)_2]Br_3$, trans-$[Coen_2Br_2]Br$ oder trans-$[Coen_2Br_2]NO_3$ mit wenig Wasser und
sättigt die Lösung mit NaBr oder KBr (WERNER, *A.* **386**, 127). Bei schwachem Erwärmen
von trans-$[Coen_2Cl_2]Cl$ mit Salpetersäure und $AgNO_3$ und Verreiben des Reaktionsproduktes
mit NaBr (W., *A.* **386**, 126). Man überschichtet $[Coen_2(CO_3)]Cl + H_2O$ oder $[Coen_2(CO_3)]Br$
mit konz. Bromwasserstoffsäure (W., *A.* **386**, 127; vgl. W., *A.* **386**, 114). Dunkelviolette,
blättrige Krystalle; leicht löslich in Wasser. — $[Coen_2(OH_2)Br](NO_2)_2$. Blauviolett,
krystallinisch (W.). — $[Coen_2(OH_2)Br](NO_3)_2 + H_2O$. Blauviolett, krystallinisch (W.). ●●
— ● Bromammindiäthylendiaminkobaltisalze $[Coen_2(NH_3)Br]Ac_2$. cis-Reihe.
a) dl-Salze. $[Coen_2(NH_3)Br]Br_2$. *B.* Aus cis-$[Coen_2(OH_2)(NH_3)]Br_3 + H_2O$ oder cis-
$[Coen_2(NH_3)(NO_2)]Br_2$ bei Einw. konz. Bromwasserstoffsäure (WERNER, *A.* **386**, 176). Bei
Einw. von konz. Ammoniak auf trans-$[Coen_2Br_2]Br$ unter Eis-Kochsalz-Kühlung (W., *A.*
386, 178). Man löst $[en_2Co(OH)_2Co(OH_2)_2(OH)_2Coen_2](SO_4)_2 + aq$ (S. 413) durch Erwärmen
in einer konz. NH_4Br-Lösung und fällt mit festem NaBr aus (W., *A.* **386**, 179). Krystalli-
siert aus Wasser mit 2 H_2O in rotvioletten Nadeln; wird aus wäßr. Lösung durch konz. Brom-
wasserstoffsäure in wasserfreien braunroten Krystallen gefällt (W.). Ziemlich leicht löslich
in Wasser (W.). Magnetische Susceptibilität: ROSENBOHM, *Ph. Ch.* **93**, 706. Läßt sich durch
die Umsetzung mit α-brom-d-campher-π-sulfonsaurem Silber in die optischen Antipoden
spalten (W., *B.* **44**, 1894). — $[Coen_2(NH_3)Br]S_2O_6$. Rotviolette Blättchen; sehr wenig löslich
in Wasser (W., *A.* **386**, 181). — $[Coen_2(NH_3)Br](NO_3)Br$. Rotviolette Krystalle; etwas
weniger löslich als das Bromid (W.). — $[Coen_2(NH_3)Br](NO_3)_2$. Rotviolette bis schwarze
Säulen (aus Wasser) (W.). — $[Coen_2(NH_3)Br]PtCl_4$. Rötlichbraune Blättchen; fast unlöslich
in Wasser (W.). — b) d-Salze $[Coen_2(NH_3)Br]Cl_2$. Dunkelrotviolette, flache, spitzblättrige
Krystalle; leicht löslich in Wasser; $[\alpha]_{665}$: ca. + 50,6° (in Wasser; p = 0,8) (W., *B.* **44**, 1897).
— $[Coen_2(NH_3)Br]Br_2$. Dunkelviolette Nadeln (aus Wasser durch konz. Bromwasserstoff-
säure); ziemlich leicht löslich in Wasser; $[\alpha]_{665}$: ca. + 46° (in Wasser; p = 0,8) (W.). Magne-
tische Susceptibilität: ROSENBOHM, *Ph. Ch.* **93**, 696. — $[Coen_2(NH_3)Br](NO_3)_2 + H_2O$.
Dunkelviolette Säulen (aus Wasser); $[\alpha]_{665}$: ca. + 45° (in Wasser; p = 0,8) (W.). — α-Brom-
d-campher-π-sulfonat $[Coen_2(NH_3)Br](C_{10}H_{14}O_4BrS)_2$. Rotviolette Nadeln (aus Wasser);
zerfällt bei 106° zu mehr lilafarbigen Nädelchen; schwerer löslich in Wasser als das α-Brom-
d-campher-π-sulfonat der l-Reihe; $[\alpha]_{665}$: ca. + 65,7° (in Wasser; p = 0,8) (W.). — c) l-Salze.
$[Coen_2(NH_3)Br]Br_2$. Dunkelrotviolette Nadeln (aus Wasser durch konz. Bromwasserstoff-
säure); $[\alpha]_{665}$: ca. —45° (in Wasser; p = 0,8) (W.). Magnetische Susceptibilität: R., *Ph. Ch.*
93, 706. — Dithionat. *B.* Durch fraktionierte Fällung des Filtrats vom α-Brom-d-campher-
π-sulfonat der d-Reihe mit $Na_2S_2O_6$, wobei sich zuerst das Dithionat der dl-Reihe, dann
das Dithionat der l-Reihe ausscheidet (W.). — trans-Reihe. $[Coen_2(NH_3)Br]Br_2 + H_2O$.
B. Bei Einw. von konz. Bromwasserstoffsäure auf trans-$[Coen_2(OH_2)(NH_3)]Br_3 + H_2O$
oder trans-$[Coen_2(NH_3)(NO_2)]Br_2$ (WERNER, *A.* **386**, 177, 184). Dunkelrotviolette Prismen.
— $[Coen_2(NH_3)Br]I_2 + H_2O$. Rötlichbraune Nadeln (aus Wasser durch NH_4I) (W.). —
$[Coen_2(NH_3)Br](ClO_4)_2$. Violette Nadeln (aus Wasser); leicht löslich in Wasser (W.). —
$[Coen_2(NH_3)Br]S_2O_6$. *B.* Aus trans-$[Coen_2Br(SCN)]Br + 2H_2O$ durch Oxydation mit H_2O_2
in verd. Essigsäure bei 50°; das Reaktionsprodukt wird mit $Na_2S_2O_6$ gefällt (W., *A.* **386**, 182).

Bläulichrosafarbene Nadeln (aus essigsäurehaltigem Wasser). — $[Coen_2(NH_3)Br](NO_3)_2 + H_2O$. Krystallinisch; leicht löslich in Wasser (W.). ●● — ● Nitroaquodiäthylendiaminkobaltisalze $[Coen_2(OH_2)(NO_2)]Ac_2$. cis-Reihe. d-$[Coen_2(OH_2)(NO_2)]Cl_2$. *B.* Aus d-$[Coen_2Cl(NO_2)]Cl$ in wäßr. Lösung (WERNER, *B.* **44**, 3276). $[\alpha]_{rot}$: $+31^0$; $[\alpha]_{gelb}$: $+52^0$ (in Wasser). Die Drehungswerte gehen nach einigen Tagen zurück, nach wochenlangem Stehen sind die Lösungen inaktiv. — l-$[Coen_2(OH_2)(NO_2)]Cl_2$. *B.* Aus l-$[Coen_2Cl(NO_2)]Cl$ in wäßr. Lösung (W.). $[\alpha]_{rot}$: -35^0; $[\alpha]_{gelb}$: -48^0 (in Wasser). — trans-Reihe. $[Coen_2(OH_2)(NO_2)]SO_4$. *B.* Aus trans-$[Coen_2(NO_2)(NO_3)]NO_3$ mit $(NH_4)_2SO_4$ in Wasser (W., *A.* **386**, 253). Hellorangefarbige Nadeln (aus verd. Alkohol). Leicht löslich in Wasser. ●● — ● Nitroammindiäthylendiaminkobaltisalze $[Coen_2(NH_3)(NO_2)]Ac_2$. cis-Reihe. $[Coen_2(NH_3)(NO_2)]Cl_2$. Orangegelbe Krystalle (WERNER, *A.* **386**, 219). — $[Coen_2(NH_3)(NO_2)]Br_2$. *B.* Aus cis-$[Coen_2(OH_2)(NH_3)]Br_3 + H_2O$ und $NaNO_2$ in wäßriger, mit Essigsäure angesäuerter Lösung bei 35—40° (W., *A.* **386**, 218). Dunkelgelbe Tafeln (aus Wasser). — $[Coen_2(NH_3)(NO_2)]I_2$. Rötlichbraune Nadeln (aus alkoholhaltigem Wasser) (W.). — $[Coen_2(NH_3)(NO_2)]SO_4 + H_2O$. Hellgelbe Nadeln (aus Wasser). Sehr leicht löslich in Wasser (W.). — $[Coen_2(NH_3)(NO_2)]S_2O_6$. *B.* Man erwärmt cis-$[Coen_2(NH_3)Cl](NO_2)_2$ mit 2 Mol $AgNO_3$ und Wasser und fällt mit $Na_2S_2O_6$ (WERNER, *A.* **386**, 168, 222). Man erwärmt trans-$[Coen_2(NO_2)_2]NO_3$ mit einer wäßrigen Lösung von NH_4Cl und wenig NH_3 und fällt mit $Na_2S_2O_6$ (W., *A.* **386**, 222). Durch Oxydation von cis-$[Coen_2(NO_2)(SCN)]Cl + 2H_2O$ mit konz. H_2O_2 und Fällen mit $Na_2S_2O_6$ (W., *A.* **386**, 223). Gelbe Blättchen. Schwer löslich in Wasser. — $[Coen_2(NH_3)(NO_2)](NO_3)Br$. Rotbraune Prismen (aus Wasser) (W.). — $[Coen_2(NH_3)(NO_2)](NO_3)_2$. Gelbbraune flache Krystalle; sehr leicht löslich in Wasser (W.). — trans-Reihe. *B.* Salze der trans-Reihe entstehen bei Einw. von flüssigem Ammoniak auf trans-$[Coen_2Cl(NO_2)]Cl + H_2O$ oder trans-$[Coen_2(NO_2)(NO_3)]NO_3$ (WERNER, *A.* **386**, 223). Aus trans-$[Coen_2(NH_3)Cl]Cl_2 + H_2O$ und $AgNO_2$ (W., *A.* **386**, 224). — $[Coen_2(NH_3)(NO_2)]Br_2$. Dunkelbraune Krystalle (aus Wasser). 10 cm^3 Wasser lösen bei 26° 0,687 g Salz (W.). — $[Coen_2(NH_3)(NO_2)]I_2 + H_2O$. Braune, prismatische Krystalle (aus Wasser). 10 cm^3 Wasser lösen bei 27° 0,771 g Salz (W.). — $[Coen_2(NH_3)(NO_2)]S_2O_6 + H_2O$. Prismen (aus schwach essigsäurehaltigem Wasser). Ist in Wasser viel leichter löslich als das Dithionat der cis-Reihe (W.). Magnetische Susceptibilität: ROSENBOHM, *Ph. Ch.* **93**, 696. — $[Coen_2(NH_3)(NO_2)](NO_3)_2 + 0{,}5\,H_2O$. Dunkelbraune Tafeln (aus Wasser). 10 cm^3 Wasser lösen bei 27° 2,83 g Salz (W.). — $[Coen_2(NH_3)(NO_2)](SCN)_2$. Braungelbe Tafeln (aus essigsäurehaltigem Wasser). 10 cm^3 Wasser lösen bei 27° 1,46 g Salz (W.). ●● — ● Nitratoammindiäthylendiaminkobaltisalze $[Coen_2(NH_3)(NO_3)]Ac_2$. cis-Reihe. $[Coen_2(NH_3)(NO_3)](NO_3)_2$. *B.* Beim Eindampfen von cis- oder in geringerer Menge von trans-$[Coen_2(OH_2)(NH_3)](NO_3)_3$ mit HNO_3 (WERNER, *A.* **386**, 214). Orangerote Krystalle (aus Wasser). — $[Coen_2(NH_3)(NO_3)]S_2O_6 + H_2O$. Orangefarbene Nadeln. Fast unlöslich in Wasser (W.). — trans-Reihe. $[Coen_2(NH_3)(NO_3)]S_2O_6$. *B.* Man dampft trans-$[Coen_2(OH_2)(NH_3)](NO_3)_3$ mit konzentrierter Salpetersäure ein und fällt mit $Na_2S_2O_6$ cis-$[Coen_2(NH_3)(NO_3)]S_2O_6 + H_2O$ aus; aus dem Filtrat krystallisiert das trans-Salz (W.). Bei Einw. von konz. Salpetersäure auf trans-$[Coen_2(NH_3)(SCN)](SCN)_2$; das Filtrat vom gleichzeitig entstehenden trans-$[Coen_2(NH_3)_2](NO_3)_3$ wird mit $Na_2S_2O_6$ gefällt (W.). Orangefarbige Nadeln (aus Wasser). Leichter löslich in Wasser als das cis-Isomere. ●● — ● Acetylacetonato-diäthylendiamin-kobaltisalze $[Coen_2(C_5H_7O_2)]Ac_2$. $[Coen_2(C_5H_7O_2)]Cl_2 + 2H_2O$. Dunkelrote Krystalle, die an der Luft das Krystallwasser verlieren und feuerrote Farbe annehmen (WERNER, MATISSEN, *Helv.* **1**, 80). — $[Coen_2(C_5H_7O_2)]Br_2 + H_2O$. *B.* Beim Erwärmen einer wäßr. Lösung von cis-$[Coen_2(OH_2)(OH)]Br_2 + H_2O$ mit Acetylaceton auf dem Wasserbade und Fällen mit NaBr (W., M., *Helv.* **1**, 79). Granatrote Krystalle (aus Wasser). — $[Coen_2(C_5H_7O_2)]I_2 + H_2O$. Granatrote Prismen (aus Wasser), die an der Luft ihr Krystallwasser verlieren und hellere Farbe annehmen (W., M.). — $[Coen_2(C_5H_7O_2)](ClO_4)_2$. Rubinrote Säulen (aus Wasser) (W., M.). — $[Coen_2(C_5H_7O_2)]SO_4 + 2H_2O$. Rote Nadeln, die an der Luft Wasser abgeben und eine hellere Farbe annehmen (W., M.). — $[Coen_2(C_5H_7O_2)](NO_3)_2$. Granatrote Krystalle (aus Wasser) (W., M.). ●● — ● Isorhodanatoaquodiäthylendiaminkobaltisalze $[Coen_2(OH_2)(SCN)]Ac_2$. cis-Reihe. $[Coen_2(OH_2)(SCN)](ClO_4)_2 + AgNO_3 + 2H_2O$. Orangefarbene Krystalle (WERNER, *A.* **386**, 157). — $[Coen_2(OH_2)(SCN)]S_2O_6 + H_2O$. *B.* Aus trans- oder besser aus cis-$[Coen_2Cl(SCN)]_2S_2O_6$ beim Auflösen in konz. Ammoniak, Fällen mit Alkohol, Auflösen des Niederschlages in Wasser und Fällen mit Eisessig (WERNER, *A.* **386**, 154). Orangefarbene Nadeln. — $[Coen_2(OH_2)(SCN)](SCN)_2$. Hochrotes Pulver (W.). — trans-Reihe. $[Coen_2(OH_2)(SCN)]Br_2 + 2H_2O$. *B.* Man läßt eine Lösung von trans-$[Coen_2(OH)(SCN)]SCN$ in Bromwasserstoffsäure über H_2SO_4 eindunsten (W., *A.* **386**, 160). Dunkelrote Krystalle. — $[Coen_2(OH_2)(SCN)](NO_3)_2$. Violettrote Krystalle (W.). — $[Coen_2(OH_2)(SCN)](NO_3)_2 + H_2O$. Blaurote Nadeln (aus Wasser durch Alkohol); sehr leicht löslich in Wasser (W.). — $[Coen_2(OH_2)(SCN)](NO_3)_2 + 2AgNO_3 + H_2O$. Hellrote Nadeln (W., *A.* **386**, 163). — $[Coen_2(OH_2)(SCN)](SCN)_2 + H_2O$. Violett. Leicht löslich in Wasser (W.). ●● — ● Isorhodanatoammindiäthylendiaminkobaltisalze $[Coen_2(NH_3)(SCN)]Ac_2$. cis-Reihe. $[Coen_2(NH_3)(SCN)]I_2$. Rotbraune, kurze Krystalle

(aus Wasser) (Werner, *A.* **386**, 207). — $[Coen_2(NH_3)(SCN)]S_2O_6$. Orangerote Blättchen
(aus Wasser); sehr wenig löslich in Wasser (W.). — $[Coen_2(NH_3)(SCN)]S_2O_6 + AgNO_3$. Gelb,
schwer löslich in Wasser (W., *A.* **386**, 209). — $[Coen_2(NH_3)(SCN)](SCN)_2$. *B.* Man dunstet
eine Lösung von cis- oder trans-$[Coen_2Cl(SCN)]SCN$ in flüssigem Ammoniak ein und nimmt
mit warmem essigsäurehaltigem Wasser auf; beim Erkalten scheidet sich das Rhodanid der
trans-Reihe aus; aus dem Filtrat wird das cis-Rhodanid mit KSCN gefällt (W.). — trans-
Reihe. $[Coen_2(NH_3)(SCN)]I_2 + H_2O$. Ziegelrote Prismen (aus Wasser); leicht löslich in
Wasser (W., *A.* **386**, 210). — $[Coen_2(NH_3)(SCN)]_2(S_2O_6)Br_2$. Braunrote, prismatische Krystalle
(aus Wasser); ziemlich löslich in Wasser (W.). — $[Coen_2(NH_3)(SCN)](NO_3)_2 + 2AgNO_3$.
Gelbe Nadeln (W., *A.* **386**, 213). — $[Coen_2(NH_3)(SCN)](SCN)_2$. *B.* s. oben. Rotorange
Nadeln (aus Wasser); schwer löslich in Wasser (W.). ●●

● Dichlorodiäthylendiaminkobaltisalze $[Coen_2Cl_2]Ac$ *(S. 240)*. cis-Reihe.
a) dl-Salze. $[Coen_2Cl_2]Cl$. *B.* Neben dem trans-Isomeren bei Einw. von konz. Salzsäure
auf cis-$[Coen_2Cl(NO_2)]Cl$ (W., *A.* **386**, 251). Aus $[Coen_2(SO_3)]Cl + 0,5\,H_2O$ beim Erwärmen
mit konz. Salzsäure (Werner, *A.* **386**, 81). Bei Einw. von absolut-alkoholischer Salzsäure
auf $[Coen_2(CO_3)]Cl + H_2O$ (W., *A.* **386**, 108). Bei Einwirkung von konz. Salzsäure auf
$[en_2Co(OH)_2Coen_2]Cl_4 + 4H_2O$ (W., *A.* **386**, 108). Magnetische Susceptibilität: Rosen-
bohm, *Ph. Ch.* **93**, 697. Läßt sich durch Umsetzen mit α-brom-d-campher- bezw. α-brom-
l-campher-π-sulfonsaurem Ammonium in die optischen Antipoden zerlegen (W., *B.* **44**,
3281). — $[Coen_2Cl_2]_2SO_4 + 2H_2O$. Rotviolette Nadeln. Leicht löslich in Wasser (W., *A.* **386**,
105, 109). — $[Coen_2Cl_2]NO_3$. Magnetische Susceptibilität: R. — Oxalat $[Coen_2Cl_2]_2C_2O_4$.
Violette Krystalle (Price, Brazier, *Soc.* **107**, 1727). — Saures Succinat $[Coen_2Cl_2]C_4H_5O_4$.
Violette Prismen (Price, Brazier, *Soc.* **107**, 1734). — Adipinat $[Coen_2Cl_2]_2C_6H_8O_4$.
Violette Prismen (Price, Brazier, *Soc.* **107**, 1738). — b) d-Salze. Racemisieren sich in wäßr.
Lösung innerhalb einiger Stunden (W., *B.* **44**, 3280). — $[Coen_2Cl_2]Cl + H_2O$. [α]: +184°
(in Wasser; p = 0,25) (W., *B.* **44**, 3283). — $[Coen_2Cl_2]Br$. [α]: +168° (in Wasser; p = 0,25)
(W.). — $[Coen_2Cl_2]_2SO_4$. [α]: +180° (in Wasser; p = 0,25) (W.). — $[Coen_2Cl_2]_2S_2O_6 + H_2O$.
[α]: +160° (in Wasser; p = 0,25) (W.). — $[Coen_2Cl_2]NO_3$. [α]: +164° (in Wasser; p = 0,25)
(W.). — α-Brom-l-campher-π-sulfonat $[Coen_2Cl_2]C_{10}H_{14}O_4BrS$. *B.* Aus dl-$[Coen_2Cl_2]Cl$
mit α-brom-l-campher-π-sulfonsaurem Ammonium (W.). [α]: +68° (in Wasser; p = 0,25).
— c) l-Salze. Racemisieren sich in wäßr. Lösung im Laufe einiger Stunden (W., *B.* **44**,
3280). $[Coen_2Cl_2]Cl + H_2O$. Violette Krystallblättchen. [α]: —200° (in Wasser; p = 0,25)
(W.). — $[Coen_2Cl_2]Br$. Indigblau; [α]: —176° (in Wasser; p = 0,25) (W.). — $[Coen_2Cl_2]_2SO_4$.
Dunkelviolette Krystallblättchen; [α]: —182° (in Wasser; p = 0,25) (W.). — $[Coen_2Cl_2]_2S_2O_6$
$+ H_2O$. Hellviolette, blättrige Krystalle. [α]: —164° (in Wasser; p = 0,25) (W.). —
$[Coen_2Cl_2]NO_3$. Violette Krystalle. [α]: —164° (in Wasser; p = 0,25) (W.). — α-Brom-
d-campher-π-sulfonat $[Coen_2Cl_2]C_{10}H_{14}O_4BrS$. *B.* Aus dl-$[Coen_2Cl_2]Cl$ mit α-brom-
d-campher-π-sulfonsaurem Ammonium (W., *B.* **44**, 3281). Violette Krystalle. [α]: —74°
(in Wasser; p = 0,25). — trans-Reihe. $[Coen_2Cl_2]Cl$. Kann aus wäßr. Lösung durch
festes LiCl gefällt werden (Werner, *A.* **386**, 105). — $[Coen_2Cl_2]I$. Grüne Tafeln (Price,
Brazier, *Soc.* **107**, 1736). — $[Coen_2Cl_2]SO_4H$. Grüne Krystalle (aus Wasser durch
H_2SO_4) (W.). — $[Coen_2Cl_2]_2SO_4 + 2AgNO_3$. Grünlichweiße Blättchen. Schwer löslich in
Wasser (W.). — $[Coen_2Cl_2]NO_2$. Grüne Krystalle (W.). — Saures Chloracetat
$[Coen_2Cl_2]C_2H_2O_2Cl + C_2H_3O_2Cl$. Grüne Prismen (Price, Brazier, *Soc.* **107**, 1733). —
Saures Dichloracetat $[Coen_2Cl_2]C_2HO_2Cl_2 + C_2H_2O_2Cl_2$. Grüne Krystalle (P., B.). —
Saures Dibromacetat $[Coen_2Cl_2]C_2HO_2Br_2 + C_2H_2O_2Br_2$. Grüne Tafeln (P., B.). —
Saures Oxalat $[Coen_2Cl_2]C_2HO_4 + 2H_2O$. Grüne Tafeln (P., B., *Soc.* **107**, 1726). —
$[Coen_2Cl_2]C_2HO_4 + C_2H_2O_4$. Grüne Tafeln (P., B.). — Verbindung des Chlorids mit
Malonsäure $[Coen_2Cl_2]Cl + C_3H_4O_4 + aq$. Grüne Krystalle (P., B.). — Verbindung des
sauren Malonats mit Malonsäure $[Coen_2Cl_2]C_3H_3O_4 + C_3H_4O_4 + 2H_2O$. Grüne Prismen
(P., B.). — Saures Chlormalonat $[Coen_2Cl_2]C_3H_2O_4Cl$ (P., B., *Soc.* **107**, 1733). —
$[Coen_2Cl_2]C_3H_2O_4Cl + C_3H_3O_4Cl$. Grüne Krystalle (P., B.). — Saures Dichlormalonat
$[Coen_2Cl_2]C_3HO_4Cl_2$. Grüne Tafeln (P., B.). — Saures Brommalonat $[Coen_2Cl_2]C_3H_2O_4Br$.
Grüne Tafeln (P., B.). — $[Coen_2Cl_2]C_3H_2O_4Br + C_3H_3O_4Br$. Grüne Tafeln (P., B.). —
Saures Dibrommalonat $[Coen_2Cl_2]C_3HO_4Br_2$. Grüne Prismen, schwer löslich in Wasser
(P., B.,). — Saures Succinat $[Coen_2Cl_2]C_4H_5O_4 + H_2O$. Grüne Prismen (P., B.). — Saures
Dibromsuccinat $[Coen_2Cl_2]C_4H_3O_4Br_2$. Grüne Krystalle (P., B.). — Saures Methyl-
malonat $[Coen_2Cl_2]C_4H_5O_4$. Grüne Prismen (P., B., *Soc.* **107**, 1730). — Verbindung
des sauren Glutarats mit Glutarsäure $[Coen_2Cl_2]C_5H_7O_4 + C_5H_8O_4$. Grüne Tafeln
(P., B.). — Saures Äthylmalonat $[Coen_2Cl_2]C_5H_7O_4$. Grüne Prismen (P., B.). — Saures
Dimethylmalonat $[Coen_2Cl_2]C_5H_7O_4$. Grüne Krystalle (P., B.). — Saures Adipi-
nat $[Coen_2Cl_2]C_6H_9O_4$. Dunkelgrüne Tafeln (P., B.). — Saures Diäthylmalonat
$[Coen_2Cl_2]C_7H_{11}O_4$. Grüne Tafeln (P., B., *Soc.* **107**, 1729). — Saures Fumarat
$[Coen_2Cl_2]C_4H_3O_4$. Grüne Tafeln (P., B., *Soc.* **107**, 1739). — Verbindung des sauren
Maleinats mit Maleinsäure $[Coen_2Cl_2]C_4H_3O_4 + C_4H_4O_4$. Grüne Nadeln (P., B.). — Saures

Itaconat $[Coen_2Cl_2]C_5H_5O_4$. Grüne Nadeln (P., B.). — Saures Mesaconat $[Coen_2Cl_2]C_5H_5O_4$. Blaßgrüne Tafeln (P., B.). — Saures Citraconat $[Coen_2Cl_2]C_5H_5O_4$. Grüne Krystalle (P., B.). — Verbindung des sauren Thiodiglykolats mit Thiodiglykolsäure $[Coen_2Cl_2]O_2C\cdot CH_2\cdot S\cdot CH_2\cdot CO_2H + HO_2C\cdot CH_2\cdot S\cdot CH_2\cdot CO_2H$. Grüne Tafeln (P., B., *Soc.* **107**, 1735). — Verbindung des sauren Sulfondiacetats mit Sulfondiessigsäure $[Coen_2Cl_2]O_2C\cdot CH_2\cdot SO_2\cdot CH_2\cdot CO_2H + HO_2C\cdot CH_2\cdot SO_2\cdot CH_2\cdot CO_2H + 2H_2O$. Grüne Tafeln (P., B.). — Saures Dithiodiglykolat $[Coen_2Cl_2]O_2C\cdot CH_2\cdot S\cdot S\cdot CH_2\cdot CO_2H + H_2O$. Dunkelgrüne Tafeln (P., B., *Soc.* **107**, 1738). — Verbindung des Chlorids mit Thiodilactylsäure $[Coen_2Cl_2]Cl + S[CH(CH_3)\cdot CO_2H]_2$. Grüne Tafeln (P., B.). — Saures Dithiodilactat $[Coen_2Cl_2]O_2C\cdot CH(CH_3)\cdot S\cdot S\cdot CH(CH_3)\cdot CO_2H + H_2O$. Grüne Krystalle (P., B.). — Saures Tartrat $[Coen_2Cl_2]C_4H_5O_6 + H_2O$. Grüne Nadeln (P., B., *Soc.* **107**, 1734). — Saures Mesotartrat $[Coen_2Cl_2]C_4H_5O_6$. Grüne Krystalle (P., B.). ●● — cis-$[Coen_2(OH)Br]Br$. *B.* Beim Umrühren von cis-$[Coen_2(OH_2)Br]Br_2$ mit konz. Ammoniak (WERNER, *A.* **386**, 131). Braunviolett. — ● Chlorobromodiäthylendiaminkobaltisalze $[Coen_2ClBr]Ac$. cis-Reihe. a) dl-Salze. $[Coen_2ClBr]Br + H_2O$. *B.* Man löst unter Erhitzen cis-$[Coen_2(OH_2)Cl]Br_2 + H_2O$ in konz. Bromwasserstoffsäure oder erwärmt es im Trockenschrank auf 105—110°; aus dem Reaktionsprodukt wird trans-$[Coen_2ClBr]Br$ mit Wasser ausgelaugt (WERNER, *A.* **386**, 118; W., TSCHERNOFF, *B.* **45**, 3297). Grauviolettes Krystallpulver. Läßt sich durch Umsetzung mit α-brom-d- bezw. α-brom-l-campher-π-sulfonsaurem Ammonium in die optischen Antipoden zerlegen (W., TSCH.). — $[Coen_2ClBr]_2S_2O_6$. Violette Blättchen, sehr wenig löslich in Wasser (W.). — $[Coen_2ClBr]NO_3$. Dunkelviolette Nadeln (W.). — b) d-Salze. Das Drehungsvermögen der wäßr. Lösung geht in etwa 1 Std. auf Null zurück (WERNER, TSCHERNOFF, *B.* **45**, 3294, 3299). — $[Coen_2ClBr]Cl + H_2O$. Dunkelgrauviolettes Krystallpulver; $[\alpha]^{20}$: +164° (in Wasser; p=0,25) (W., TSCH.). — $[Coen_2ClBr]Br + H_2O$. Dunkelgrauviolettes Pulver; $[\alpha]^{20}$: +148° (in Wasser; p = 0,25) (W., TSCH.) — $[Coen_2ClBr]_2SO_4 + H_2O$. Hellviolettes Krystallpulver; $[\alpha]^{20}$: +144° (in Wasser; p = 0,25) (W., TSCH.). — $[Coen_2ClBr]_2S_2O_6 + H_2O$. Hellgraue Blättchen; $[\alpha]^{20}$: +116° (in Wasser; p = 0,25) (W., TSCH.). — $[Coen_2ClBr]NO_3$. Dunkelgraues Krystallpulver; $[\alpha]$: +144° (W., TSCH.). — α-Brom-l-campher-π-sulfonat $[Coen_2ClBr]C_{10}H_{14}O_4BrS$. *B.* Fällt aus beim Versetzen einer Lösung von dl-Bromid mit α-brom-l-campher-π-sulfonsaurem Ammonium (W., TSCH.). Graues Krystallpulver mit violettem Schimmer. $[\alpha]^{20}$: +32° (in Wasser; p = 0,25). — c) l-Salze. Das Drehungsvermögen der wäßr. Lösung geht in ca. 1 Stde. auf Null zurück (W., TSCH.). — $[Coen_2ClBr]Cl + H_2O$. Dunkelgrauviolettes Krystallpulver; $[\alpha]^{20}$: —176° (in Wasser; p = 0,25) (W., TSCH.). — $[Coen_2ClBr]Br + H_2O$. Dunkelgrauviolettes Pulver; $[\alpha]^{20}$: —155° (in Wasser; p = 0,25) (W., TSCH.). — $[Coen_2ClBr]_2SO_4 + H_2O$. Hellviolettes Krystallpulver; $[\alpha]^{20}$: —148° (in Wasser; p = 0,25) (W., TSCH.). — $[Coen_2ClBr]_2S_2O_6 + H_2O$. Hellgraue Blättchen. $[\alpha]^{20}$: —120° (in Wasser; p = 0,25) (W., TSCH.). — $[Coen_2ClBr]NO_3$. Dunkelgraues Krystallpulver. $[\alpha]$: —152° (in Wasser; p = 0,25) (W., TSCH.). — α-Brom-d-campher-π-sulfonat $[Coen_2ClBr]C_{10}H_{14}O_4BrS$. *B.* Fällt aus beim Versetzen einer wäßr. Lösung von dl-Bromid mit α-brom-d-campher-π-sulfonsaurem Ammonium (W., TSCH.). Violettgraues Krystallpulver. $[\alpha]^{20}$: —40° (in Wasser; p = 0,25). — trans-Reihe. $[Coen_2ClBr]_2S_2O_6$. Grüne Krystalle (W., *A.* **386**, 119). — $[Coen_2ClBr]NO_3$. *B.* Man fällt den wäßr. Auszug aus dem rohen $[Coen_2ClBr]Br$ (s. oben) mit NH_4NO_3 (W.). — $[Coen_2ClBr]SCN$. Hellgrüne Krystalle (W.). ●● — ● Dibromodiäthylendiaminkobaltisalze $[Coen_2Br_2]Ac$ *(S. 241)*. cis-Reihe. $[Coen_2Br_2]Br$. *B.* Aus $[Coen_2(CO_3)]Cl + H_2O$ beim Verreiben mit konz. Bromwasserstoffsäure, neben cis-$[Coen_2(OH_2)Br]Br_2 + H_2O$ (WERNER, *A.* **386**, 114). Aus $[Coen_2(CO_3)]Br$ beim Erwärmen mit absolut-alkoholischer Bromwasserstoffsäure (W.). Aus $[en_2Co(OH)_2Coen_2]Br_4$ + aq durch Verreiben mit konz. Bromwasserstoffsäure unter Kühlung (W., *A.* **375**, 86; **386**, 113). Schuppige, graphitähnliche Kryställchen. Ziemlich schwer löslich in kaltem Wasser. — $[Coen_2Br_2]I$. Schwer löslich in kaltem Wasser (W., *A.* **386**, 115). — $[Coen_2Br_2]_2S_2O_6$ (W.). — $[Coen_2Br_2]NO_3$. Grauviolette Krystalle (W.). — $[Coen_2Br_2]SCN + H_2O$. Grauviolette Krystalle, schwer löslich (W.). — trans-Reihe. $[Coen_2Br_2]Br$. *B.* Aus $[Coen_2Br_2]Br + HBr + 2H_2O$ durch Behandeln mit wenig Wasser oder durch Erhitzen auf 110° (W., *A.* **386**, 111). — $[Coen_2Br_2]Br + HBr + 2H_2O$. *B.* Man oxydiert eine Lösung von 45 g $CoBr_2$ und 10 g $C_2H_8N_2 + H_2O$ in 150 cm³ Wasser durch Einleiten von Luft und dampft ein; das Produkt wird mehrmals mit konz. Bromwasserstoffsäure benetzt und eingedampft (W.). Beim Erwärmen von $[Coen_2(CO_3)]Br$ mit konzentrierter wäßriger Bromwasserstoffsäure (W.). — $[Coen_2Br_2]SCN$. Zeisiggrüne Krystalle (W.). — Verbindung des sauren Thiodiglykolats mit Thiodiglykolsäure. $[Coen_2Br_2]O_2C\cdot CH_2\cdot S\cdot CH_2\cdot CO_2H + HO_2C\cdot CH_2\cdot S\cdot CH_2\cdot CO_2H$. Grüne Krystalle (PRICE, BRAZIER, *Soc.* **107**, 1736). ●● — ● Sulfitodiäthylendiaminkobaltisalze $[Coen_2(SO_3)]Ac$. $[Coen_2(SO_3)]Cl + 0,5H_2O$. *B.* Aus salzsäurefreiem cis- oder trans-$[Coen_2Cl_2]Cl$ mit Na_2SO_3 in siedendem Wasser (WERNER, *A.* **386**, 82). Dunkelbraune Krystalle; reichlich löslich in kaltem Wasser. — $[Coen_2(SO_3)]Cl + 3H_2O$. Orangebraune Schuppen (aus Wasser); leicht löslich in Wasser; verliert das

Wasser bei 105° (W.). — $[Coen_2(SO_3)]AuCl_4 + 3H_2O$. Gelbbraune Schuppen. Zersetzt sich beim Erhitzen mit Wasser (W.). — $[Coen_2(SO_3)]_2PtCl_6 + 4H_2O$. Braune Kryställchen. Ziemlich schwer löslich in kaltem Wasser. Wird durch heißes Wasser zersetzt (W.). — $[Coen_2(SO_3)]SCN + 2H_2O$. Braungelbe Nadeln oder gelbbraune Schuppen (aus Wasser) (W.). ●● — ● Chloronitrodiäthylendiaminkobaltisalze $[Coen_2Cl(NO_2)]Ac$ (*S. 242*). Zur Darstellung aus trans-$[Coen_2Cl_2]Cl$ und $NaNO_2$ vgl. WERNER, *A.* **386**, 252. — dl-$[Coen_2Cl(NO_2)]Cl$. Magnetische Susceptibilität: ROSENBOHM, *Ph. Ch.* **93**, 697. — dl-$[Coen_2Cl(NO_2)]NO_2$. *B.* Durch spontane Umwandlung aus cis-$[Coen_2(OH_2)Cl](NO_2)_2$ (WERNER, *A.* **386**, 125). — d-$[Coen_2Cl(NO_2)]Cl$. *B.* Man fällt eine Lösung von dl-$[Coen_2Cl(NO_2)]Cl$ erst mit d-campher-β-sulfonsaurem Ammonium, wobei sich das Camphersulfonat der l-Reihe ausscheidet, und dann mit α-brom-d-campher-π-sulfonsaurem Ammonium, wobei sich das Bromcamphersulfonat der d-Reihe niederschlägt, das man mit konz. Salzsäure verreibt (W., *B.* **44**, 3276). $[\alpha]_{rot}$: +16°; $[\alpha]_{gelb}$: +25° (in halbverdünnter Salzsäure); $[\alpha]_{rot}$: +10°, $[\alpha]_{gelb}$: +20° (in wäßr. Lösung). Geht in wäßr. Lösung rasch in d-$[Coen_2(OH_2)(NO_2)]Cl_2$ über. — l-$[Coen_2Cl(NO_2)]Cl$. *B.* Aus dem d-Campher-β-sulfonat (s. oben) durch konz. Salzsäure (W.). $[\alpha]_{rot}$: —16,5°; $[\alpha]_{gelb}$: —25° (in halbverdünnter Salzsäure); $[\alpha]_{rot}$: —12,5°; $[\alpha]_{gelb}$: —21,5° (in wäßr. Lösung). Geht in wäßr. Lösung rasch in l-$[Coen_2(OH_2)(NO_2)]Cl_2$ über. — l-$[Coen_2Cl(NO_2)]NO_3$. $[\alpha]_{rot}$: —10°; $[\alpha]_{gelb}$: —36,5° (in Wasser; p = 1) (W.). — trans-$[Coen_2Cl(NO_2)]NO_3$. Magnetische Susceptibilität: R. ●● — ● Dinitro-diäthylendiaminkobaltisalze $[Coen_2(NO_2)_2]Ac$ (*S. 242*). cis-Reihe. a) dl-Salze. Zur Darstellung aus $K_3Co(NO_2)_6$ und Äthylendiamin vgl. WERNER, *B.* **44**, 2449. $[Coen_2(NO_2)_2]Cl$. Läßt sich durch Versetzen mit etwas d-$[Coen_2(C_2O_4)]Cl$ oder opt.-akt. $[Coen_2(NO_2)_2]Cl$ und Fällen mit Alkohol und Äther in die optischen Antipoden spalten (W., *B.* **47**, 2180). — $[Coen_2(NO_2)_2]Br$. Magnetische Susceptibilität: ROSENBOHM, *Ph. Ch.* **93**, 706. — $[Coen_2(NO_2)_2]I$. 100 cm^3 Wasser lösen bei 22° 0,56 g (W., *B.* **44**, 2452). — $[Coen_2(NO_2)_2]ClO_4$. Bernsteingelbe Blätter (aus Wasser) (W., *B.* **44**, 2453). Magnetische Susceptibilität: R. — $[Coen_2(NO_2)_2]_2SO_4$. 100 cm^3 Wasser lösen bei 28° 2,55 g Salz (W., *B.* **44**, 2453). — $[Coen_2(NO_2)_2]NO_3$. 100 cm^3 Wasser lösen bei 22° 1,2 g Salz (W., *B.* **44**, 2452). — $[Coen_2(NO_2)_2]SCN$. Gelbbraune Tafeln (aus Wasser) (W., *A.* **386**, 249). Magnetische Susceptibilität: R. — b) d-Salze. $[Coen_2(NO_2)_2]Cl$. Braungelbe Säulen (aus Wasser); $[\alpha]_D$: +49° (in Wasser; p = 1) (W., *B.* **44**, 2451); $[\alpha]_D$: +52° (in Wasser; p = 0,25) (W., *B.* **47**, 2181). — $[Coen_2(NO_2)_2]Br$. Braungelbe Säulen; $[\alpha]_D$: + 42,5° (in Wasser; p = 1) (W., *B.* **44**, 2451). Magnetische Susceptibilität: ROSENBOHM, *Ph. Ch.* **93**, 697. — $[Coen_2(NO_2)_2]I$. Bipyramidale Krystalle; 100 cm^3 Wasser lösen bei 22° 0,49 g; $[\alpha]_D$: +34° (in Wasser) (W., *B.* **44**, 2452). — $[Coen_2(NO_2)_2]ClO_4$. *B.* Aus d-$[Coen_2Cl(NO_2)]Cl$ durch Einw. von Natriumnitrit und Fällen mit Überchlorsäure (W., *B.* **44**, 3277). Kurze Prismen oder Tafeln (aus Wasser); $[\alpha]_D$: +39° (in Wasser; p = 1) (W., *B.* **44**, 2454, 3278). Magnetische Susceptibilität: R. — $[Coen_2(NO_2)_2]_2SO_4$. Flache Prismen oder Tafeln; 100 cm^3 Wasser lösen bei 28° 1,63 g; $[\alpha]_D$: +45° (in Wasser; p = 1) (W., *B.* **44**, 2453). Magnetische Susceptibilität: R. — $[Coen_2(NO_2)_2]NO_3$. Dicke Prismen; 100 cm^3 Wasser lösen bei 22° 4,36 g; $[\alpha]_D$: +41,5° (in Wasser; p = 1) (W., *B.* **44**, 2452). Magnetische Susceptibilität: R. — $[Coen_2(NO_2)_2]SCN$. Magnetische Susceptibilität: R. — α-Brom-d-campher-π-sulfonat $[Coen_2(NO_2)_2]C_{10}H_{14}O_4BrS$. *B.* Man fällt aus der Mutterlauge von der Darstellung des l-$[Coen_2(NO_2)_2]C_{10}H_{15}O_4S$ (s. unten) mit KI das rohe d-$[Coen_2(NO_2)_2]I$ und setzt dieses mit α-brom-d-campher-π-sulfonsaurem Silber um (WERNER, *B.* **44**, 2450, 2455). Flache braungelbe Prismen (aus Wasser); ziemlich schwer löslich in kaltem Wasser; $[\alpha]_D$: +66° (in Wasser; p = 1) (W.). Magnetische Susceptibilität: R. Dient zur Herstellung der anderen Salze der Reihe (W.). — c) l-Salze. $[Coen_2(NO_2)_2]Cl$. $[\alpha]_D$: —50° (in Wasser; p = 1) (WERNER, *B.* **44**, 2451; vgl. W., *B.* **47**, 2181). — $[Coen_2(NO_2)_2]Br$. $[\alpha]_D$: —44° (in Wasser; p = 1) (W., *B.* **44**, 2451). Magnetische Susceptibilität: R. — $[Coen_2(NO_2)_2]I$. 100 cm^3 Wasser lösen bei 22° 0,46 g; $[\alpha]_D$: —35° (in Wasser) (W., *B.* **44**, 2452). — $[Coen_2(NO_2)_2]ClO_4$. *B.* Aus l-$[Coen_2Cl(NO_2)]Cl$ durch Einw. von Natriumnitrit und Fällen mit Überchlorsäure (W., *B.* **44**, 3277). $[\alpha]_D$: —39,5° (in Wasser; p = 1) (W., *B.* **44**, 2453), —40° (in Wasser; p = 1) (W., *B.* **44**, 3278). Magnetische Susceptibilität: R. — $[Coen_2(NO_2)_2]_2SO_4$. 100 cm^3 Wasser lösen bei 28° 1,71 g; $[\alpha]_D$: —45° (in Wasser; p = 1) (W., *B.* **44**, 2453). Magnetische Susceptibilität: R. — $[Coen_2(NO_2)_2]NO_3$. 100 cm^3 Wasser lösen bei 22° 4,17 g; $[\alpha]_D$: —41,5° (in Wasser; p = 1) (W., *B.* **44**, 2452). Magnetische Susceptibilität: R. — $[Coen_2(NO_2)_2]SCN$. Magnetische Susceptibilität: R. — d-Campher-β-sulfonat $[Coen_2(NO_2)_2]C_{10}H_{15}O_4S$. *B.* Aus dl-$[Coen_2(NO_2)_2]I$ und d-campher-β-sulfonsaurem Silber (W., *B.* **44**, 2450, 2454). Goldgelbe Spieße (aus Wasser); mäßig löslich in kaltem Wasser; ziemlich leicht löslich in heißem Wasser; $[\alpha]_D$: —16° (in Wasser; p = 1). — trans-Reihe. $[Coen_2(NO_2)_2]I$. 100 cm^3 Wasser lösen bei 22° 2,652 g (WERNER, *B.* **44**, 2448). — $[Coen_2(NO_2)_2]SO_4H$. Gelbrote Nadeln (aus verd. Alkohol). Sehr leicht löslich in Wasser (W., *A.* **386**, 250). — $[Coen_2(NO_2)_2]NO_3$. 100 cm^3 Wasser lösen bei 22° 2,202 g (W., *B.* **44**, 2448). Magnetische Susceptibilität: R. — $[Coen_2(NO_2)_2]SCN$. Orangegelbe Krystalle (aus Wasser) (W., *A.* **386**, 249). — d-Campher-β-sulfonat $[Coen_2(NO_2)_2]C_{10}H_{15}O_4S$. Bernstein- bis braungelbe Prismen (aus Wasser);

sehr leicht löslich in Wasser. $[\alpha]_D$: +9° (in Wasser; p = 1) (W., *B.* **44**, 2454). ●● — trans-$[Coen_2(NO_2)(NO_3)]NO_3$ *(S. 243)*. *B.* Eine gesättigte wäßrige Lösung von cis-$[Coen_2(NO_2)_2]NO_3$ wird mit dem gleichen Volumen konz. Salpetersäure versetzt und auf dem Wasserbade erwärmt (WERNER, *A.* **386**, 252). Chamoisfarbige Krystalle (aus Wasser); leicht löslich in Wasser. — trans-$[Coen_2(NO_2)(NO_3)]NO_3 + HNO_3$ (W.). — ● Oxalatodiäthylendiaminkobaltisalze $[Coen_2(C_2O_4)]Ac$ *(S. 243)*. a) dl-Reihe. $[Coen_2(C_2O_4)]Cl + 4H_2O$ (PRICE, BRAZIER, *Soc.* **107**, 1726). — $[Coen_2(C_2O_4)]Cl$ + aq. 100 g Wasser von 17° lösen 3,0 g (WERNER, *B.* **47**, 2175). — $[Coen_2(C_2O_4)]Br$. Krystallisiert aus Wasser mit 1 H_2O (P., B., *Soc.* **107**, 1376). 100 g Wasser von 17° lösen 1,85 g (W.). Trennung in d- und l-Salz durch Krystallisation bei Gegenwart von l-Salz: W. — $[Coen_2(C_2O_4)][Cren(C_2O_4)_2]$. Magnetische Susceptibilität: ROSENBOHM, *Ph. Ch.* **93**, 708. — b) d-Reihe. $[Coen_2(C_2O_4)]Cl$. *B.* Aus l-$[Coen_2Cl_2]Cl + H_2O$ beim Erwärmen mit 1 Mol Ammoniumoxalat oder Kaliumoxalat und wenig Wasser (WERNER, MC CUTCHEON, *B.* **45**, 3286; W., *B.* **47**, 2174). Rote krystallwasserhaltige Blättchen. 100 cm^3 Wasser lösen bei 18° 2 g (W., Mc C.). 100 g Wasser lösen bei 17° 2,74 g (W.). $[\alpha]_D$: +848°; $[\alpha]_\alpha$: +308° (in Wasser; p = 0,125) (W.). Racemisiert sich in wäßr. Lösung nicht (W.). — $[Coen_2(C_2O_4)]Br$. *B.* s. oben. Blättchen. 100 g Wasser lösen bei 17° 1,05 g; $[\alpha]_D$: +736°; $[\alpha]_\alpha$: +268° (in Wasser; p = 0,125) (W.). — $[Coen_2(C_2O_4)]I$. 100 cm^3 Wasser lösen bei 18° ca. 1 g (W., Mc C.). $[\alpha]_D$: +640°; $[\alpha]_\alpha$: +232° (in Wasser; p = 0,125) (W.). — $[Coen_2(C_2O_4)]ClO_4$. Beim Fällen von d-$[Coen_2(C_2O_4)]Br$ mit $KClO_4$ entstehen wasserfreie Blättchen, beim Umkrystallisieren aus Wasser Nadeln mit 1 H_2O. $[\alpha]_D$: +688°; $[\alpha]_\alpha$: +240° (in Wasser; p = 0,125) (W.). — $[Coen_2(C_2O_4)]_2S_2O_6$. Kurze Nadeln. $[\alpha]_D$: +600°; $[\alpha]_\alpha$: +216° (in Wasser; p = 0,125) (W.). — $[Coen_2(C_2O_4)]NO_3$. Dunkelrote krystallwasserhaltige Nadeln. $[\alpha]_D$: +724°; $[\alpha]_\alpha$: +264° (in Wasser; p = 0,125) (W.). 100 cm^3 Wasser lösen bei 18° ca. 4 g (W., Mc C.). — $[Coen_2(C_2O_4)]SCN$. Blätter. $[\alpha]_D$: +784°; $[\alpha]_\alpha$: +280° (in Wasser; p = 0,125) (W.). — c) l-Reihe. $[Coen_2(C_2O_4)]Cl$. *B.* Beim Erwärmen von d-$[Coen_2Cl_2]Cl + H_2O$ mit Ammoniumoxalat oder Kaliumoxalat und wenig Wasser (WERNER, MC CUTCHEON, *B.* **45**, 3286; W., *B.* **47**, 2175). Rote krystallwasserhaltige Blättchen. 100 cm^3 Wasser lösen bei 18° 2 g (W., Mc C.); 100 g Wasser lösen bei 17° 2,69 g (W.). $[\alpha]_D$: —840°; $[\alpha]_\alpha$: —304° (in Wasser; p = 0,125) (W.). — $[Coen_2(C_2O_4)]Br$. *B.* s. oben. 100 g Wasser lösen bei 17° 1,01 g; $[\alpha]_D$: —728°; $[\alpha]_\alpha$: —269° (in Wasser; p = 0,125) (W.). — $[Coen_2(C_2O_4)]I$. Krystallpulver. 100 cm^3 Wasser lösen bei 18° ca. 1 g (W., Mc C.). $[\alpha]_D$: —644°; $[\alpha]_\alpha$: —232° (in Wasser; p = 0,125) (W.). — $[Coen_2(C_2O_4)]ClO_4$. Beim Fällen von l-$[Coen_2(C_2O_4)]Br$ mit $KClO_4$ entstehen wasserfreie Blättchen, beim Umkrystallisieren aus Wasser Nadeln mir 1 H_2O. $[\alpha]_D$: —696°; $[\alpha]_\alpha$: —248° (in Wasser; p = 0,125) (W.). — $[Coen_2(C_2O_4)]_2S_2O_6$. Kurze Nadeln. $[\alpha]_D$: —596°; $[\alpha]_\alpha$: —212° (in Wasser; p = 0,125) (W.). — $[Coen_2(C_2O_4)]NO_3$. Dunkelrote, krystallwasserhaltige Nadeln. 100 cm^3 Wasser lösen bei 18° ca. 4 g (W., Mc C.). $[\alpha]_D$: —724°; $[\alpha]_\alpha$: —264° (in Wasser; p = 0,125) (W.). — $[Coen_2(C_2O_4)]SCN$. Blätter. $[\alpha]_D$: —784°; $[\alpha]_\alpha$: —284° (in Wasser; p = 0,125) (W.). ●● — ● Malonatodiäthylendiaminkobaltisalze $[Coen_2(C_3H_2O_4)]Ac$. $[Coen_2(C_3H_2O_4)]NO_3$. Rote Blättchen (aus Wasser); sehr leicht löslich in warmem Wasser (WERNER, *A.* **386**, 80). — $[Coen_2(C_3H_2O_4)]SCN$. Rote Blättchen (aus Wasser) (W.). — Saures Malonat $[Coen_2(C_3H_2O_4)]C_3H_3O_4$. *B.* Aus $[Coen_2(CO_3)]Br$ durch Schütteln mit Ag_2O und Eindampfen des Filtrats mit Malonsäure (W.). Karmoisinrote Blättchen (aus Wasser). Sehr leicht löslich in Wasser ●● — ● Carbonatodiäthylendiaminkobaltisalze $[Coen_2(CO_3)]Ac$. a) dl-Reihe. $[Coen_2(CO_3)]Cl + H_2O$. *B.* Beim Erwärmen von trans-$[Coen_2Cl_2]Cl$ mit Na_2CO_3 in wäßr. Lösung (WERNER, *A.* **386**, 72). Dunkelrote Säulen (aus Wasser). — $[Coen_2(CO_3)]Br$. Wasserhaltige, dunkelrote Säulen oder derbe, braunrote, wasserfreie Krystalle (aus Wasser); 1 g löst sich in 30 cm^3 Wasser von 50° (W.). — $[Coen_2(CO_3)]I$. Dunkelrote Prismen (aus Wasser); 1 g löst sich in 70 cm^3 Wasser von 80° (W.). — $[Coen_2(CO_3)]_2SO_4 + 5H_2O$. Rötlich schwarze Prismen (W.). — $[Coen_2(CO_3)]_2S_2O_6 + 2H_2O$. Dunkelrote Prismen (aus Wasser), sehr wenig löslich in Wasser (W.). — $[Coen_2(CO_3)]NO_3 + H_2O$. Dunkelblaurote Nadeln. 1 g löst sich in 20 cm^3 Wasser von 60° (W.). — $[Coen_2(CO_3)]SCN$. Rote wasserfreie Nadeln oder wasserhaltige Prismen (aus Wasser) (W.). — b) d-Reihe. $[Coen_2(CO_3)]Cl$. *B.* Beim Erwärmen von l-$[Coen_2Cl_2]Cl + H_2O$ mit K_2CO_3 und wenig Wasser (WERNER, MC CUTCHEON, *B.* **45**, 3284). Rote Krystalle (aus Wasser durch Alkohol + Äther). 100 cm^3 Wasser lösen bei 18° 5 g; $[\alpha]_\alpha$: +350° (in Wasser; p = 0,2); das Drehungsvermögen geht im Laufe von Tagen zurück. — $[Coen_2(CO_3)]I$. Krystalle (aus Wasser durch Alkohol + Äther); $[\alpha]_\alpha$: +250° (in Wasser; p = 0,2) (W., Mc C.). — $[Coen_2(CO_3)]_2S_2O_6$. Krystalle (aus Wasser durch Alkohol + Äther). $[\alpha]_\alpha$: +216° (in Wasser; p = 0,25) (W., Mc C.). — c) l-Reihe. $[Coen_2(CO_3)]Cl$. *B.* Beim Erwärmen von d-$[Coen_2Cl_2]Cl + H_2O$ mit K_2CO_3 und wenig Wasser (WERNER, MC CUTCHEON, *B.* **45**, 3284). Rote Krystalle (aus Wasser durch Alkohol und Äther). 100 cm^3 Wasser lösen bei 18° 5 g; $[\alpha]_\alpha$: —350° (in Wasser; p=0,2). — $[Coen_2(CO_3)]I$. Krystalle (aus Wasser durch Alkohol + Äther); $[\alpha]_\alpha$: —250° (in Wasser; p = 0,2) (W., Mc C.). — $[Coen_2(CO_3)]_2S_2O_6$. Krystalle (aus Wasser durch Alkohol + Äther); $[\alpha]_\alpha$: —220° (in Wasser; p = 0,25) (W., Mc C.). ●● — trans-$[Coen_2(OH)(SCN)]SCN + H_2O$. *B.* Aus trans-

[Coen$_2$Cl(SCN)]SCN oder cis-[Coen$_2$Cl(SCN)]NO$_3$ beim Erwärmen mit konz. Kalilauge (WERNER, *A.* **386**, 159). Braunrote Krystalle (aus verd. Kalilauge). — ● Chloroisorhodanatodiäthylendiaminkobaltisalze [Coen$_2$Cl(SCN)]Ac. Die im *Hptw., Bd. IV, S. 244* als Chlororhodanodiäthylendiaminkobaltisalze beschriebenen Verbindungen sind mit etwas cis-Salz verunreinigte trans-[Coen$_2$Cl(SCN)]Ac gewesen (WERNER, *A.* **386**, 131). — cis-Reihe. [Coen$_2$Cl(SCN)]Cl. *B.* Man kocht eine konzentrierte wäßrige Lösung von trans-[Coen$_2$Cl$_2$]Cl und KSCN auf und kühlt ab, wobei sich cis-[Coen$_2$Cl(SCN)]Cl ausscheidet (W.). Beim Erwärmen von cis-[Coen$_2$(NO$_2$)(SCN)]Cl + 2H$_2$O mit konz. Salzsäure (W., *A.* **386**, 141). Eine Lösung von trans-[Coen$_2$Cl(SCN)]Cl in verdünntem Ammoniak wird mit konz. Salzsäure versetzt und erhitzt (W., *A.* **386**, 132). Bläulichrote Nadeln. — [Coen$_2$Cl(SCN)]Br + 1,5H$_2$O. Dunkelrote Krystalle (W.). — [Coen$_2$Cl(SCN)]$_2$SO$_4$. Violettrotes Pulver (aus Wasser) (W.). — [Coen$_2$Cl(SCN)]$_2$S$_2$O$_6$ + H$_2$O. Braunrote Nadeln (aus Wasser) (W.). Magnetische Susceptibilität: ROSENBOHM, *Ph. Ch.* **93**, 697. — [Coen$_2$Cl(SCN)]NO$_3$. Dunkelblaurote Nadeln (aus Wasser) (W.). — trans-Reihe. [Coen$_2$Cl(SCN)]Br + 2H$_2$O. *B.* Das Filtrat vom cis-[Coen$_2$Cl(SCN)]Cl (s. oben die erste Bildungsweise des cis-Isomeren) wird mit festem KSCN gefällt und der Niederschlag mit konz. Bromwasserstoffsäure verrieben (W., *A.* **386**, 133). Blauviolette Krystalle (aus Wasser); leicht löslich in Wasser; verwittert an der Luft. — [Coen$_2$Cl(SCN)]ClO$_4$. Violette Blättchen (aus Wasser) (W.). Magnetische Susceptibilität: R. — [Coen$_2$Cl(SCN)]$_2$S$_2$O$_6$. Blauviolette Krystallblättchen (aus Wasser); schwer löslich in kaltem Wasser (W.). — [Coen$_2$Cl(SCN)]NO$_3$ + AgNO$_3$. Hellviolette Nadeln (W., *A.* **386**, 139). — [Coen$_2$Cl(SCN)]SCN. *B.* Aus cis- oder trans-[Coen$_2$(NH$_3$)Cl]Cl$_2$ und KSCN (W., *A.* **386**, 132). Violette Blättchen (aus Wasser); ziemlich wenig löslich in Wasser (W.). Magnetische Susceptibilität: R. ●● — ● Bromoisorhodanatodiäthylendiaminkobaltisalze [Coen$_2$Br(SCN)]Ac. cis-Reihe. [Coen$_2$Br(SCN)]Br. *B.* Man kocht eine Lösung von trans-[Coen$_2$Br$_2$]Br und KSCN auf, läßt erkalten, verreibt den Niederschlag mit konz. Überchlorsäure und fällt das Filtrat mit Bromwasserstoffsäure (WERNER, *A.* **386**, 149). Beim Erwärmen von cis-[Coen$_2$(OH$_2$)(SCN)]S$_2$O$_6$ + H$_2$O oder cis-[Coen$_2$(NO$_2$)(SCN)]$_2$SO$_4$ mit konz. Bromwasserstoffsäure auf 70—80° (W., *A.* **386**, 150). Wasserhaltige, granatrote Prismen (aus verdünnter Bromwasserstoffsäure). — [Coen$_2$Br(SCN)]$_2$SO$_4$. Rötlichlilafarbene Blättchen; schwer löslich in kaltem Wasser (W.). — [Coen$_2$Br(SCN)]$_2$S$_2$O$_6$. Braunrote Kryställchen (W.). — [Coen$_2$Br(SCN)]NO$_3$. Violettbraune Krystalle (aus Wasser). Ziemlich schwer löslich in Wasser (W.). — trans-Reihe. [Coen$_2$Br(SCN)]Br + 2 H$_2$O. Dunkelblaue Prismen (aus Wasser); ziemlich leicht löslich in Wasser (W., *A.* **386**, 146). — [Coen$_2$Br(SCN)]ClO$_4$. Dunkelblaue Nadeln (aus Wasser); ist in trocknem Zustande fast schwarz (W.). — [Coen$_2$Br(SCN)]$_2$S$_2$O$_6$. Violettblaue Blättchen; sehr wenig löslich in Wasser (W.). — [Coen$_2$Br(SCN)]SCN. *B.* Man fällt eine Lösung von trans-[Coen$_2$Br$_2$]Br mit KSCN, erwärmt, bis sich trans-[Coen$_2$Br$_2$]SCN gelöst hat, kühlt ab und fällt mit festem KSCN aus (W., *A.* **386**, 146). Grüne Nadeln (aus Wasser); ist in trocknem Zustande fast schwarz. ●● — ● Nitroisorhodanatodiäthylendiaminkobaltisalze [Coen$_2$(NO$_2$)(SCN)]Ac. cis-Reihe (im *Hptw., S. 244* als Nitrorhodanodiäthylendiaminkobaltisalze bezeichnet). a) dl-Salze. [Coen$_2$(NO$_2$)(SCN)]Cl + 2H$_2$O. *B.* Beim Eindampfen einer Lösung von cis-[Coen$_2$Cl(NO$_2$)]SCN in essigsäurehaltigem Wasser (WERNER, *A.* **386**, 231). Bräunlichgelbe Nadeln (aus Wasser). Verliert über CaCl$_2$ 1 Mol Wasser. 100 cm^3 essigsäurehaltige wäßrige Lösung enthalten bei 26° 1,59 g Monohydrat. — [Coen$_2$(NO$_2$)(SCN)]Br. Hellbraune Krystalle (aus Wasser); 100 cm^3 essigsäurehaltige wäßrige Lösung enthalten bei 22° 0,47 g Salz (W.). — [Coen$_2$(NO$_2$)(SCN)]I. Braune Prismen (aus verd. Essigsäure); 100 cm^3 essigsäurehaltige wäßrige Lösung enthalten bei 23° 0,62 g Salz (W.). — [Coen$_2$(NO$_2$)(SCN)]$_2$SO$_4$. *B.* Beim Erhitzen einer Lösung von cis-[Coen$_2$Cl(SCN)]Cl (in geringerer Ausbeute auch von trans-[Coen$_2$Cl(SCN)]Cl) mit NaNO$_2$, Auflösen des Niederschlages in Wasser und Fällen mit festem Ammoniumsulfat (W., *A.* **386**, 236). Gelbe goldglänzende Schuppen (aus verd. Essigsäure); 100 cm^3 essigsäurehaltige wäßrige Lösung enthalten bei 22° 0,32 g Salz. — [Coen$_2$(NO$_2$)(SCN)]NO$_3$. Braune Krystalle (aus verd. Essigsäure); 100 cm^3 essigsäurehaltige wäßrige Lösung enthalten bei 22° 0,84—0,85 g Salz. — [Coen$_2$(NO$_2$)(SCN)]SCN. *B.* Entsteht neben cis-[Coen$_2$Cl(NO$_2$)]SCN aus trans-[Coen$_2$Cl$_2$]Cl bei aufeinanderfolgender Einw. von NaNO$_2$ und KSCN (W., *A.* **386**, 230, 237). Braune Blättchen (aus Wasser); 100 cm^3 essigsäurehaltige wäßrige Lösung enthalten bei 23° 0,99 g Salz. — b) l-Salz. [Coen$_2$(NO$_2$)(SCN)]Cl. *B.* Aus l-[Coen$_2$Cl(NO$_2$)]Cl und KSCN (W., *B.* **44**, 3278). $[\alpha]_{rot}$: —50°; $[\alpha]_{gelb}$: —84° (in Wasser; p = 0,5). — trans-Reihe. [Coen$_2$(NO$_2$)(SCN)]Cl + H$_2$O. Rotbraune Tafeln (aus Wasser); sehr leicht löslich in Wasser (W., *A.* **386**, 243). — [Coen$_2$(NO$_2$)(SCN)]Br + H$_2$O. Braune Tafeln (aus Wasser); leicht löslich in Wasser (W.). — [Coen$_2$(NO$_2$)(SCN)]I + H$_2$O. Braune Krystalle (aus Wasser); leicht löslich in Wasser (W.). — [Coen$_2$(NO$_2$)(SCN)]NO$_2$ + H$_2$O. *B.* Freiwillig aus [Coen$_2$(O·NO)(SCN)]NO$_2$ + H$_2$O (W., *A.* **386**, 162). Braune Tafeln (aus Wasser); leicht löslich in Wasser (W., *A.* **386**, 246). — [Coen$_2$(NO$_2$)(SCN)]NO$_3$ + H$_2$O. Braune Tafeln (aus Wasser); leicht löslich in Wasser (W.). — [Coen$_2$(NO$_2$)(SCN)]NO$_3$ + AgNO$_3$. Gelbe Nadeln (aus Wasser) (W.). — [Coen$_2$(NO$_2$)(SCN)]SCN. *B.* Beim Versetzen einer

wäßr. Lösung von trans-$[Coen_2Cl(NO_2)]NO_3$ oder trans-$[Coen_2(NO_2)(NO_3)]NO_3 + HNO_3$ mit festem KSCN (W., *A.* **386**, 240). Beim Kochen von trans-$[Coen_2(NH_3)(NO_2)](NO_3)_2 + 0,5\,H_2O$ und KSCN mit verd. Kalilauge (W., *A.* **386**, 242). Braune Prismen (aus Wasser). ●● — trans-Nitritoisorhodanatodiäthylendiaminkobaltisalze. $[Coen_2(O\cdot NO)(SCN)]NO_2 + H_2O$. *B.* Aus trans-$[Coen_2(OH_2)(SCN)](NO_3)_2 + H_2O$ mit $NaNO_2$ und Essigsäure (WERNER, *A.* **386**, 162). Hellrot. Geht bei Zimmertemperatur langsam, bei 70—80° sofort in trans-$[Coen_2(NO_2)(SCN)]NO_2 + H_2O$ über. — $[Coen_2(O\cdot NO)(SCN)]SCN + aq.$ Rote Nädelchen (W.). — ● Diisorhodanatodiäthylendiaminkobaltisalze $[Coen_2(SCN)_2]Ac$. Die im *Hptw.*, *S. 244* als Dirhodanodiäthylen-diaminkobaltisalze (trans-Reihe) beschriebenen Verbindungen sind als cis-$[Coen_2(SCN)_2]Ac$ aufzufassen, während die als Diisorhodanodiäthylendiaminkobaltisalze (cis-Reihe) bezeichneten Stoffe zu trans-$[Coen_2(SCN)_2]Ac$ gehören (WERNER, *A.* **386**, 192). — cis-Reihe. $[Coen_2(SCN)_2]Cl + aq.$ *B.* Beim Einengen einer Lösung von cis-$[Coen_2(NO_2)(SCN)]SCN$ in essigsäure- und HCl-haltigem Wasser (W., *A.* **386**, 195). Enthält exsiccatortrocken 0,5 Mol H_2O. Rote Prismen (aus Wasser). 100 cm³ essigsäurehaltiges Wasser enthalten bei 25° 0,56 g Halbhydrat. — $[Coen_2(SCN)_2]Br + aq.$ Enthält exsiccatortrocken 0,5 H_2O. Rote Blättchen oder Nädelchen (aus Wasser); 100 cm³ essigsäurehaltige wäßr. Lösung enthalten bei 25° 0,40 g Halbhydrat (W.). — $[Coen_2(SCN)_2]I$. Rote Nädelchen (aus Wasser). 100 cm³ essigsäurehaltige wäßr. Lösung enthalten bei 24° ca. 0,93 g (W.). — $[Coen_2(SCN)_2]NO_3$. Dunkelrote Prismen (aus Wasser); 100 cm³ essigsäurehaltige wäßrige Lösung enthalten bei 25° 0,39 g (W.). — $[Coen_2(SCN)_2]SCN$. Rote Prismen (aus verdünnter Essigsäure). 100 cm³ essigsäurehaltige wäßrige Lösung enthalten bei 25° 0,37 g (W.). ●● — ● Sulfondiacetatodiäthylendiaminkobaltisalze $[Coen_2(O_2C\cdot CH_2)_2SO_2]Ac = [Coen_2(C_4H_4O_6S)]Ac$. $[Coen_2(C_4H_4O_6S)]Cl + H_2O$. Rosarote Tafeln (aus Wasser) (PRICE, BRAZIER, *Soc.* **107**, 1374). — $[Coen_2(C_4H_4O_6S)]Br + 2H_2O$. *B.* Durch Einw. von Sulfondiessigsäure auf $[Coen_2(CO_3)]Br$ in wäßr. Lösung (P., B.). Rosarote Tafeln (aus Wasser). — $[Coen_2(C_4H_4O_6S)]I$. Rosarote Krystalle (P., B.). — $[Coen_2(C_4H_4O_6S)]_2S_2O_6$. Rosarote Blättchen (aus Wasser) (P., B.). — $[Coen_2(C_4H_4O_6S)]AuCl_4 + H_2O$. Orangefarbener Niederschlag (P., B.). — $[Coen_2(C_4H_4O_6S)]_2PtCl_6$. Bräunliche Krystalle (P., B.). — $[Coen_2(C_4H_4O_6S)]NO_3 + 2H_2O$. Blaßrote Prismen, leicht löslich in Wasser (P., B.). — $[Coen_2(C_4H_4O_6S)]SCN$. Blaßziegelrote Krystalle (P., B.). — Saures Sulfondiacetat $[Coen_2(C_4H_4O_6S)]C_4H_5O_6S$. Blaßrote Krystalle, ziemlich schwer löslich in kaltem Wasser (P., B.). ●●

$[Coen(NH_3)(OH_2)Cl_2]Cl$ *(S. 247)*. Die Chloratome befinden sich in trans-Stellung (WERNER, *A.* **386**, 256). — ● Dichlorodiamminäthylendiaminkobaltisalze $[CoenCl_2(NH_3)_2]Ac$. 1.2-Dichloro-Reihe (die Chloratome befinden sich in cis-Stellung). $[CoenCl_2(NH_3)_2]Br$. *B.* Aus $[Coen(NH_3)_2(CO_3)]Cl$ mit bei —16° gesättigter konz. Salzsäure; die Lösung wird mit festem NH_4Br gefällt (WERNER, *A.* **386**, 262). Blauviolett. — $[CoenCl_2(NH_3)_2]_2S_2O_6$. Violett (W.). — 1.6-Dichloro-Reihe (die Chloratome befinden sich in trans-Stellung). $[CoenCl_2(NH_3)_2]Cl + 0,5\,H_2O$. *B.* Man löst $[Coen(NH_3)(OH_2)Cl_2]Cl$ (s. oben) in 25%igem Ammoniak und erhitzt die Lösung mit konz. Salzsäure (W., *A.* **386**, 257). Grüne Krystalle. — $[CoenCl_2(NH_3)_2]Br$. Grüner Niederschlag (W.). — $[CoenCl_2(NH_3)_2]I$. Grün bis braun; zersetzlich und lichtempfindlich (W.). — $[CoenCl_2(NH_3)_2]SO_4H + H_2O$. Grün, krystallinisch (W.). — $[CoenCl_2(NH_3)_2]_2S_2O_6$. Hellgrüner Niederschlag (W.). — $[CoenCl_2(NH_3)_2]NO_3$. Grüner krystallinischer Niederschlag (W.). — $[CoenCl_2(NH_3)_2]SCN$. Hellgrüner Niederschlag (W.). ●● — $[Coen(NH_3)_2(CO_3)]Cl$. *B.* Aus 1.6-$[CoenCl_2(NH_3)_2]Cl + 0,5\,H_2O$ (s. oben) beim Erwärmen mit 2 Mol Kaliumcarbonat und wenig Wasser (WERNER, *A.* **386**, 261). Granatrote Krystalle (aus Wasser). Sehr leicht löslich in heißem Wasser.

$[Coen(NH_3)(NO_2)_3]$ *(S. 247)*. *B.* Aus $[Co(NH_3)_3(NO_2)_3]$ mit 10%iger Äthylendiaminlösung beim Aufkochen (WERNER, *A.* **386**, 256; *Helv.* **1**, 10). Krystalle (aus verd. Essigsäure) (W.). Magnetische Susceptibilität: ROSENBOHM, *Ph. Ch.* **93**, 697.

● Tetraäthylendiamindioldikobaltisalze $[en_2Co(OH)_2Coen_2]Ac_4$. $[en_2Co(OH)_2Coen_2]Cl_4 + 4H_2O$. Rubinrot; leicht löslich in Wasser (DUBSKY, *J. pr.* [2] **90**, 87). — $[en_2Co(OH)_2Coen_2]Br_4$. Rotviolette Nadeln mit 4 H_2O (aus Wasser durch NH_4Br) (WERNER, *A.* **375**, 85). Enthält nach Waschen mit Alkohol und Äther 2 H_2O (D.). Leicht löslich in Wasser (W.). Magnetische Susceptibilität: ROSENBOHM, *Ph. Ch.* **93**, 710. — $[en_2Co(OH)_2Coen_2]I_4$. Krystallinisches braunrotes Pulver (D.). — $[en_2Co(OH)_2Coen_2](S_2O_6)_2$. *B.* Durch Erhitzen von cis-$[Coen_2(OH_2)(OH)]S_2O_6$ auf 100—110° (W., *A.* **375**, 84). Durch Erhitzen von cis-$[Coen_2(OH_2)(OH)]S_2O_6$ mit Acetanhydrid am Rückflußkühler (D., *J. pr.* [2] **90**, 85). — $[en_2Co(OH)_2Coen_2](NO_3)_4$. Purpurfarbige Krystalle (aus Wasser); ziemlich leicht löslich in Wasser (W.). Magnetische Susceptibilität: R. — $[en_2Co(OH)_2Coen_2](SCN)_4 + 3H_2O$. Rotviolette Krystalle (aus Wasser) (W.). ●● — Tetraäthylendiamin-μ-amino-ol-dikobaltisalze $\left[en_2Co\genfrac{}{}{0pt}{}{NH_2}{OH}Coen_2\right]Ac_4$. $[en_2Co(OH)(NH_2)Coen_2]Br_4 + 4H_2O$. *B.* Bei Einw. von Eisessig und KI auf eine wäßr. Lösung von dl-$[en_2Co(O_2)(NH_2)Coen_2](NO_3)_4$ (S. 413), Zers. des entstandenen Perjodids mit $Na_2S_2O_3$ und Verreiben mit NH_4Br (W.,

A. **375**, 76). Dunkelrote Krystalle. — $[en_2Co(OH)(NH_2)Coen_2]I_4$. Hellrotes krystallinisches Pulver (W.). — ● Sulfatotetraäthylendiamin-μ-amino-dikobaltisalze $\left[en_2Co\genfrac{}{}{0pt}{}{NH_2}{SO_4}Coen_2\right]Ac_2$. Inaktive Reihe. $[en_2Co(NH_2)(SO_4)Coen_2]Br_3$. *B*. Aus dl-$[en_2Co(O_2)(NH_2)Coen_2](NO_3)_4$ durch Einw. von KSCN in verd. Eisessig, Oxydation des entstehenden braunen Rhodanids mit konz. Salpetersäure, Fällen mit Alkohol, Auflösen in Wasser und Fällen mit NH_4Br (WERNER, *A*. **375**, 77). Hellrote Nadeln (W., *B*. **47**, 1976). — $[en_2Co(NH_2)(SO_4)Coen_2](NO_3)_3 + 2H_2O$. *B*. Aus dl-$[en_2Co(O_2)(NH_2)Coen_2](NO_3)_4$ mit wäßr. SO_2-Lösung (W., *B*. **47**, 1976). Hellrote Nadeln (aus Wasser). — α-Brom-d-campher-π-sulfonat $[en_2Co(NH_2)(SO_4)Coen_2](C_{10}H_{14}O_4BrS)_3 + 4H_2O$. Hellrote Nädelchen (aus Wasser). Läßt sich durch Umkrystallisieren aus Wasser nicht in optisch-aktive Komponenten spalten (W., *B*. **47**, 1976). — d-Reihe. $[en_2Co(NH_2)(SO_4)Coen_2](NO_3)_3 + 2H_2O$. *B*. Aus l-$[en_2Co(O_2)(NH_2)Coen_2](NO_3)_4$ mit wäßr. SO_2-Lösung (W., *B*. **47**, 1977). Rote Prismen (aus Wasser). $[\alpha]_D$: $+200^0$ (in Wasser; c = 0,125). ●● — ● Tetraäthylendiamin-μ-amino-nitro-dikobaltisalze $\left[en_2Co\genfrac{}{}{0pt}{}{NH_2}{NO_2}Coen_2\right]Ac_4$. *B*. Ein Gemisch von dl- und meso-Nitrat entsteht, wenn man eine wäßr. Lösung von dl-$[en_2Co(O_2)(NH_2)Coen_2](NO_3)_4$ mit $NaNO_2$-Lösung versetzt und konz. Salpetersäure hinzugibt. Mit Hilfe der α-Brom-d-campher-π-sulfonate läßt sich die Reihe spalten (W., *B*. **46**, 3677). — a) dl-Reihe. $[en_2Co(NH_2)(NO_2)Coen_2]Br_4 + 5H_2O$. *B*. Aus gleichen Mengen d- und l-Bromid (W., *B*. **46**, 3680). Dunkelrote, würfelförmige Krystalle; 100 cm³ Wasser lösen bei 20° 2,31 g. — $[en_2Co(NH_2)(NO_2)Coen_2]I_4$. Prismen. 100 cm³ Wasser lösen bei 19° 3,75 g (W.). — $[en_2Co(NH_2)(NO_2)Coen_2](SCN)_4 + 3H_2O$. Dunkelrote, prismatische Krystalle; leichter löslich in Wasser als das Jodid (W.). — b) d-Reihe. $[en_2Co(NH_2)(NO_2)Coen_2]Br_4 + 5H_2O$. Rotorange Krystalle (aus Wasser); verwittert an der Luft; $[\alpha]_D^{18}$: $+164^0$ (in Wasser; p = 0,5) (W.). — $[en_2Co(NH_2)(NO_2)Coen_2]I_4$. Dunkelrote Krystalle (aus Wasser). $[\alpha]_D^{17}$: $+138^0$ (in Wasser; p = 0,5) (W.). — $[en_2Co(NH_2)(NO_2)Coen_2](SCN)_4 + 3H_2O$. Orangerote monokline Säulen (aus Wasser). $[\alpha]^{18}$: $+182^0$ (in Wasser; p = 0,5) (W.). — α-Brom-d-campher-π-sulfonat $[en_2Co(NH_2)(NO_2)Coen_2](C_{10}H_{14}O_4BrS)_4 + 6H_2O$. Rechteckige Blättchen (aus Wasser); $[\alpha]_D^{17}$: $+160^0$ (in Wasser; p = 0,25) (W.). Ist in heißem Wasser weniger löslich als die α-Brom-d-campher-π-sulfonate der l- und der meso-Base. Geht beim Kochen mit Wasser allmählich in das meso-Salz über. — c) l-Reihe. $[en_2Co(NH_2)(NO_2)Coen_2]Br_4 + 5H_2O$. $[\alpha]_D^{17}$: -162^0 (in Wasser; p = 0,5) (W.). — $[en_2Co(NH_2)(NO_2)Coen_2]I_4$. $[\alpha]_D^{17}$: -136^0 (in Wasser; p = 0,5) (W.). — $[en_2Co(NH_2)(NO_2)Coen_2](SCN)_4 + 3H_2O$. $[\alpha]_D^{17}$: -184^0 (in Wasser; p = 0,5) (W.). — α-Brom-d-campher-π-sulfonat $[en_2Co(NH_2)(NO_2)Coen_2](C_{10}H_{14}O_4BrS)_4 + 8H_2O$. Orangerote Nadeln; zeigt kein Drehungsvermögen in Wasser. Ist in heißem Wasser leichter löslich als die α-Brom-d-campher-π-sulfonate der d- und der meso-Base. Geht beim Kochen der wäßr. Lösung allmählich in das meso-Salz über (W.). — d) meso-Reihe. $[en_2Co(NH_2)(NO_2)Coen_2]Br_4 + 6H_2O$. Gelbrote Prismen (aus Wasser); 100 cm³ Wasser lösen bei 18° 1,95 g (W., *B*. **46**, 3681). — $[en_2Co(NH_2)(NO_2)Coen_2]I_4 + H_2O$. Orangefarbige Krystalle; 100 cm³ Wasser lösen bei 19° 2,44 g (W.). — $[en_2Co(NH_2)(NO_2)Coen_2](SCN)_4 + H_2O$. Orangefarbige Krystalle (W.). — α-Brom-d-campher-π-sulfonat $[en_2Co(NH_2)(NO_2)Coen_2](C_{10}H_{14}O_4BrS)_4 + 7H_2O$. Hellorange Nadeln. Leichter löslich in Wasser als das α-Brom-d-campher-π-sulfonat der d-, schwerer als das der l-Reihe. $[\alpha]_D^{17}$: $+72^0$ (in Wasser; p = 0,25) (W.). ●●

$[Co_2^{III}Co^{II}en_4(OH_2)_2(OH)_4](SO_4)_2 + aq = [en_2Co(OH)_2Co(OH_2)_2(OH)_2Coen_2](SO_4)_2 + aq$ *(S. 247)*. Liefert beim Erwärmen mit NH_4Br-Lösung und Fällen mit NaBr cis-$[Coen_2(NH_3)Br]Br_2$ (W., *A*. **386**, 179).

● Tetraäthylendiamin-μ-amino-peroxo-kobaltikobaltesalze $\left[en_2Co\genfrac{}{}{0pt}{}{NH_2}{O_2}Coen_2\right]Ac_4$. a) dl-Reihe. $[en_2Co(O_2)(NH_2)Coen_2]Cl_4 + 6H_2O$. Dunkelgrüne Krystalle; leicht löslich in Wasser (WERNER, *B*. **47**, 1972). — $[en_2Co(O_2)(NH_2)Coen_2]Br_4 + 6H_2O$. *B*. Aus $[en_2Co(O_2)(NH\cdot HBr)Coen_2]Br_3$ (s. S. 414) in wäßr. Lösung (W., *A*. **375**, 20, 74). Dunkelgrüne würfelförmige Krystalle; leicht löslich in Wasser (W., *A*. **375**, 71; *B*. **47**, 1971). Läßt sich mit α-brom-d-campher-π-sulfonsaurem Silber in die optischen Antipoden spalten (W., *B*. **47**, 1966). — $[en_2Co(O_2)(NH_2)Coen_2](S_2O_6)_2 + 4H_2O$. Dunkelgrüne Krystalle (W., *B*. **47**, 1972). — $[en_2Co(O_2)(NH_2)Coen_2](PtCl_6)_2 + 3H_2O$. Grünschillernde Blättchen; schwer löslich in Wasser (W., *B*. **47**, 1973). — $[en_2Co(O_2)(NH_2)Coen_2](NO_3)_4$. *B*. Beim Kochen von $[(NH_3)_4Co(O_2)(NH_2)Co(NH_3)_4](NO_3)_4$ mit wäßr. Äthylendiamin-Lösung und Versetzen des Reaktionsproduktes mit Salpetersäure (W., *A*. **375**, 70). Grüne Nadeln (aus Wasser durch Salpetersäure). — b) d-Reihe. $[en_2Co(O_2)(NH_2)Coen_2]Br_4 + 5H_2O$. Schwarze Prismen; $[\alpha]_D^{17}$: $+840^0$ (in Wasser; p = 0,125) (W., *B*. **47**, 1969). — $[en_2Co(O_2)(NH_2)Coen_2](S_2O_6)_2 + 5H_2O$. Grünschwarze Kryställchen; schwer löslich in Wasser; $[\alpha]_D^{17}$: $+848^0$ (in Wasser; p = 0,125) (W.). — $[en_2Co(O_2)(NH_2)Coen_2](NO_3)_4 + 2H_2O$. Krystallinisches, lichtolivgrünes Pulver (aus Salzsäure durch Alkohol), sehr leicht löslich in Wasser; $[\alpha]_D^{17}$: $+920^0$ (in Wasser; p = 0,125) (W.). — α-Brom-d-campher-π-sulfonat $[en_2Co(O_2)(NH_2)Coen_2](C_{10}H_{14}O_4BrS)_4$

$+ 9H_2O$. Grüne Krystalle (aus Wasser). Leichter löslich in Wasser als das α-Brom-d-campher-π-sulfonat der l-Reihe. $[\alpha]_D^{20}$: $+520^0$ (in Wasser; p = 0,125). — c) l-Reihe. $[en_2Co(O_2)(NH_2)Co en_2]Br_4 + 5H_2O$. Grünschwarze Prismen; $[\alpha]_D^{19}$: -840^0 (in Wasser; p = 0,125) (W.). — $[en_2Co(O_2)(NH_2)Co en_2](S_2O_6)_2 + 5H_2O$. $[\alpha]_D^{20}$: -840^0 (in Wasser; p = 0,125) (W.). — $[en_2Co(O_2)(NH_2)Co en_2](NO_3)_4 + 2H_2O$. $[\alpha]_D^{20}$: -920^0 (in Wasser; p = 0,125) (W.). — α-Brom-d-campher-π-sulfonat $[en_2Co(O_2)(NH_2)Co en_2](C_{10}H_{14}O_4BrS)_4 + 8H_2O$. Grüne Krystalle; sehr wenig löslich in kaltem, leicht in heißem Wasser. $[\alpha]_D^{20}$: -280^0 (in Wasser; p = 0,125) (W.). ●● — ● Tetraäthylendiamin-μ-ammonium-peroxo-kobalti-kobaltesalze $\left[en_2Co\begin{smallmatrix}O_2\\NH\\HAc\end{smallmatrix}Co en_2\right]Ac_3$. Zur Konstitution vgl. WERNER, *A.* **375**, 20.

a) dl-Reihe. $[en_2Co(O_2)(NH\cdot HBr)Co en_2]Br_3 + aq$. Wird aus wäßr. Lösung durch Alkalibromid in roten Krystallen mit 1 oder 3 Mol H_2O ausgeschieden (WERNER, *A.* **375**, 73). — $[en_2Co(O_2)(NH\cdot HNO_3)Co en_2](NO_3)_3 + 2H_2O$. *B.* Beim Kochen von $[(NH_3)_4Co(O_2)(NH_2)Co(NH_3)_4](NO_3)_4$ mit wäßr. Äthylendiaminlösung und Versetzen der abgekühlten Lösung mit Salpetersäure (W.). Hochrote Krystalle. — b) d-Reihe. $[en_2Co(O_2)(NH\cdot HBr)Co en_2]Br_3$. *B.* Aus l-$[en_2Co(O_2)(NH_2)Co en_2]Br_4 + 5H_2O$ in konz. Ammoniak beim Versetzen mit konz. Bromwasserstoffsäure; Reinigung über das Dithionat (W., *B.* **47**, 1974). Hellrot; $[\alpha]_D^{19}$: $+208^0$ (in Wasser; p = 0,125). — $[en_2Co(O_2)(NH\cdot H)Co en_2](S_2O_6)_2 + 7H_2O$. Lachsrote Nadeln, schwer löslich in Wasser; $[\alpha]_D^{18}$: $+192^0$ (in Wasser; p = 0,125) (W.). — c) l-Reihe. $[en_2Co(O_2)(NH\cdot HBr)Co en_2]Br_3$. Nicht rein erhalten. *B.* Aus d-$[en_2Co(O_2)(NH_2)Co en_2]Br_4 + 5H_2O$ in konz. Ammoniak beim Versetzen mit konz. Bromwasserstoffsäure (W.). Rotbraun, leicht löslich in Wasser; $[\alpha]_D^{18}$: -128^0 (in Wasser; p = 0,125). — $[en_2Co(O_2)(NH\cdot H)Co en_2](S_2O_6)_2 + 7H_2O$. $[\alpha]_D^{18}$: -192^0 (in Wasser; p = 0,125) (W.). ●● — ● Tetraäthylendiamin-μ-imino-peroxo-kobaltikobaltesalze $\left[en_2Co\begin{smallmatrix}NH\\O_2\end{smallmatrix}Co en_2\right]Ac_3$. a) dl-Reihe. $[en_2Co(O_2)(NH)Co en_2]I_3 + 5H_2O$. *B.* Beim Versetzen einer wäßr. Aufschlämmung von dl-$[en_2Co(O_2)(NH_2)Co en_2]Br_4 + 6H_2O$ mit Ammoniak, Verreiben mit NaI und dann mit $Na_2S_2O_3$; das Reaktionsprodukt wird durch Umfällen aus Wasser mit KI gereinigt (WERNER, *A.* **375**, 74). Braune Nadeln. — $3[en_2Co(O_2)(NH)Co en_2](NO_3)_3 + 5AgNO_3$. Dunkelbraune Krystalle (W.). — b) d-Reihe. $[en_2Co(O_2)(NH)Co en_2]I_3 + 4H_2O$. *B.* Aus l-$[en_2Co(O_2)(NH_2)Co en_2]Br_4 + 5H_2O$ mit NH_3 und Ammoniumjodid (W., *B.* **47**, 1973). Dunkelbraune Nadeln; leicht löslich in Wasser; $[\alpha]_D^{20}$: $+160^0$ (in Wasser; p = 0,125). — c) l-Reihe. $[en_2Co(O_2)(NH)Co en_2]I_3 + 4H_2O$. *B.* Aus d-$[en_2Co(O_2)(NH_2)Co en_2]Br_4 + 5H_2O$ mit NH_3 und Ammoniumjodid (W.). Dunkelbraune Nadeln; $[\alpha]_D^{17}$: -160^0 (in Wasser; p = 0,125).

● Triäthylendiaminnickelosalze *(S. 247)*. $[Nien_3](OH)_2 + 8H_2O$. *B.* Man schüttelt Nickelpulver mit einer 20%igen Äthylendiaminlösung in Sauerstoffatmosphäre und dampft die Lösung unter vermindertem Druck bei 40° ein (TRAUBE, LOEWE, *B.* **47**, 1912; vgl. T., *B.* **44**, 3323). Aus $[Nien_3]SO_4$ mit $Ba(OH)_2$ (T., L.). Dunkelviolette Nadeln; zerfließt an der Luft; sehr leicht löslich in Wasser. Verliert über H_2SO_4 im Hochvakuum $6H_2O$. — $[Nien_3]Cl_2 + 2H_2O$. Rhombisch (FRANK, *Z. Kr.* **47**, 349). Magnetische Susceptibilität: ROSENBOHM, *Ph. Ch.* **93**, 702. — $[Nien_3]Br_2 + 2H_2O$. Rhombisch (F.). — $[Nien_3]I_2 + H_2O$. Rhombisch (F.). — $[Nien_3]SO_4$. Magnetische Susceptibilität: R. — $[Nien_3](SCN)_2$. Monoklin (F.). ●● — $[Nien(OH_2)_4]SO_4 + aq$. Magnetische Susceptibilität: ROSENBOHM, *Ph. Ch.* **93**, 702. — $[Nien(OH_2)_4](NO_3)_2$. Magnetische Susceptibilität: R. — $[Nien_2](CN)_2$. Rhombisch, rosaviolett (F., *Z. Kr.* **47**, 357). — $[Nien_2](SCN)_2 + H_2O$. Magnetische Susceptibilität: R.

$C_2H_8N_2 + 2HCl + RuCl_3$. Ziegelrote Krystalle; sehr wenig löslich in Wasser (GUTBIER, KRAUSS, *J. pr.* [2] **91**, 111). — $2C_2H_8N_2 + 4HCl + RuCl_3$. Rote bis braunrote Nadeln oder Blättchen (ZWICKER, vgl. G., K., *J. pr.* [2] **91**, 104 Anm.). — $[Ruen_2(OH)(ON)]I_2$ (GRÄNACHER, *Helv.* **2**, 83).

● Triäthylendiaminrhodiumsalze $[Rhen_3]Ac_3$. a) dl-Reihe. $[Rhen_3]Cl_3$. Krystallisiert aus Wasser mit 2,5 H_2O (WERNER, *B.* **45**, 1230), mit $3H_2O$ (JAEGER, *R.* **38**, 192). *B.* Aus Äthylendiaminhydrat und $Na_3RhCl_6 + 12H_2O$; Reinigung über das Jodid (W.). Aus $RhCl_3$ und Äthylendiamin in Wasser (J.). Ditrigonal-skalenoedrische Prismen (J.). Läßt sich durch das Natriumsalz des α-Nitro-d-camphers oder durch weinsaures Silber in die optisch-aktiven Komponenten spalten (W.). — $[Rhen_3]I_3$. Krystallisiert aus Wasser mit 0,5 H_2O (W.), mit $1H_2O$ (J., *R.* **38**, 210). Rhombisch-bipyramidal (J.). — $[Rhen_3](NO_3)_3$. Rhombisch-pyramidal (J., *R.* **38**, 220). — $[Rhen_3]$dl-$[Rh(C_2O_4)_3]$ (J., *R.* **38**, 269). — $[Rhen_3]$d-$[Rh(C_2O_4)_3]$ (J.). — $[Rhen_3]$l-$[Rh(C_2O_4)_3]$ (J.). — b) d-Reihe. $[Rhen_3]Cl_3 + 2,5H_2O$. Nadeln; $[\alpha]_D^{17}$: $+78^0$ (in Wasser; p = 0,5) (W., *B.* **45**, 1236). Magnetische Susceptibilität: ROSENBOHM, *Ph. Ch.* **93**, 699. — $[Rhen_3]Br_3 + 2H_2O$. Tetragonale Tafeln (J., *R.* **38**, 198). — $[Rhen_3]I_3 + aq$. Krystallisiert aus Wasser mit 0,5 H_2O (W.), mit 0,5—1H_2O (J., *R.* **38**, 211). Rhombische Krystalle; $[\alpha]_D$: $+45,5^0$ (in Wasser; p = 4,5); $[\alpha]_D^{17}$: $+48^0$ (in Wasser; p = 0,5) (W.). Optisches Drehungsvermögen für verschiedene Wellenlängen: J. — $[Rhen_3]$

dl-[$Rh(C_2O_4)_3$] (J., *R.* **38**, 269). — [Rhen$_3$]d-[$Rh(C_2O_4)_3$] (J.). — [Rhen$_3$]l-[$Rh(C_2O_4)_3$] (J.). — [Rhen$_3$]$(SCN)_3$. Lanzettförmige Krystalle; leicht löslich in warmem Wasser; $[\alpha]_D^{20}$: +74° (in Wasser; p = 0,5) (W.). — Chlorid-d-tartrat [Rhen$_3$]$Cl(C_4H_4O_6)+4H_2O$. Krystalle (aus Wasser). In Wasser leichter löslich als das Chlorid-d-tartrat der l-Reihe; $[\alpha]_D^{20}$: +44° (in Wasser; p = 0,5) (W.). — α-Nitro-d-camphersalz ist leichter löslich in Wasser als das α-Nitro-d-camphersalz der l-Reihe (W.). — c) l-Reihe. [Rhen$_3$]Cl_3 + 2,5 H_2O. Nadeln; sehr leicht löslich in Wasser; verwittert an der Luft; $[\alpha]_D^{21}$: —80° (in Wasser; p = 0,5) (W., *B.* **45**, 1234). — [Rhen$_3$]Br_3 + 2H_2O. Tetragonale Tafeln (J., *R.* **38**, 198). $[\alpha]_D$: —66,1° (in Wasser; p = 7,8); Drehungsvermögen zwischen 678 mμ und 415 mμ: J. — [Rhen$_3$]I_3 + 0,5 H_2O. Krystalle (aus Wasser); $[\alpha]_D^{17}$: —50° (in Wasser; p = 0,5) (W.). Magnetische Susceptibilität: ROSENBOHM. — [Rhen$_3$]$(NO_3)_3$. Rhombisch-bisphenoidal; $[\alpha]_D$: —76,75° (in Wasser; p = 3,37); optisches Drehungsvermögen für verschiedene Wellenlängen: JAEGER, *R.* **38**, 222. — [Rhen$_3$]dl-[$Rh(C_2O_4)_3$] (J., *R.* **38**, 269). — [Rhen$_3$]d-[$Rh(C_2O_4)_3$] (J.). — [Rhen$_3$]l-[$Rh(C_2O_4)_3$] (J.). — [Rhen$_3$]$(SCN)_3$. $[\alpha]_D^{21}$: —72° (in Wasser; p = 0,5) (W.). — Chlorid-d-tartrat [Rhen$_3$]$Cl(C_4H_4O_6)+4H_2O$. Monoklin-prismatisch (J., *R.* **38**, 194). $[\alpha]_D^{20}$: —50° (in Wasser; p = 0,5) (W.). Ist in Wasser weniger löslich als das Chlorid-d-tartrat der d-Reihe (W.; J.). — α-Nitro-d-camphersalz ist schwerer löslich in Wasser als das α-Nitro-d-camphersalz der d-Reihe (W.).

$C_2H_8N_2 + 2HCl + OsCl_4$. Dunkelbraunrote, monokline, fast undurchsichtige Hohlprismen; leicht löslich in Wasser, fast unlöslich in Alkohol (GUTBIER, *B.* **43**, 3238). — $C_2H_8N_2 + 2HBr + OsBr_4$. Schwarze Krystalle (G., MEHLER, *Z. anorg. Ch.* **89**, 321).

[Pten$_2$]Cl_2 *(S. 248)*. D: 2,4395; Leitvermögen wäßr. Lösungen: LORENZ, POSEN, *Z. anorg. Ch.* **96**, 95, 221. — [PtenCl$_2$]. Magnetische Susceptibilität: ROSENBOHM, *Ph. Ch.* **93**, 698. — Äthylendiaminhaltige Salze der Säure H_2PtCl_6 s. bei dem äthylendiaminhaltigen Kation.

Funktionelle Derivate des Äthylendiamins.

N-Methyl-äthylendiamin $C_3H_{10}N_2 = CH_3\cdot NH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot NH_2$. *B.* Das Hydrochlorid entsteht beim Erhitzen von N-Methyl-N-benzylsulfonyl-N'-phthalyl-äthylendiamin (Syst. No. 3218) mit überschüssiger konz. Salzsäure auf 120° (JOHNSON, BAILEY, *Am. Soc.* **38**, 2141). — $C_3H_{10}N_2 + 2HCl + H_2O$. Krystalle (aus Alkohol). F: 130—132° (Zers.). — Das Chloroplatinat schmilzt unter Zersetzung bei 240—242°, das Pikrat bei 220—222°.

N.N'-Dimethyl-äthylendiamin $C_4H_{12}N_2 = CH_3\cdot NH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot NH\cdot CH_3$ *(S. 250)*. *B.* Beim Kochen von N.N'-Dimethyl-N.N'-bis-[4-nitroso-phenyl]-äthylendiamin mit $NaHSO_3$-Lösung (D: 1,21) (v. BRAUN, HEIDER, E. MÜLLER, *B.* **51**, 738). Das Hydrochlorid entsteht bei Einw. von konz. Salzsäure auf N.N'-Dimethyl-N.N'-bis-benzylsulfonyl-äthylendiamin bei 120—130° (JOHNSON, BAILEY, *Am. Soc.* **38**, 2143). — Kp: 120° (v. B., H., M.).

N.N.N'-Trimethyl-äthylendiamin $C_5H_{14}N_2 = CH_3\cdot NH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot N(CH_3)_2$. *B.* Man nitrosiert N.N.N'-Trimethyl-N'-phenyl-äthylendiamin in Gegenwart von überschüssiger Salzsäure, macht mit Soda alkalisch und spaltet die rohe Nitrosoverbindung durch Kochen mit $NaHSO_3$-Lösung (v. BRAUN, HEIDER, E. MÜLLER, *B.* **51**, 740). — Siedet bei etwa 140°. — $C_5H_{14}N_2 + 2HCl$. Krystalle (aus Alkohol). F: 183°; hygroskopisch. — Das Chloroplatinat (gelbrote Nadeln) färbt sich bei 225° dunkel und schmilzt bei 230° (Zers.). — Pikrat $C_5H_{14}N_2 + 2C_6H_3O_7N_3$. F: 209—210°.

Trimethyl-β-aminoäthyl-ammoniumhydroxyd $C_5H_{16}ON_2 = OH\cdot N(CH_3)_3\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot NH_2$. *B.* Aus dem Salpetersäureester des Cholins durch Erhitzen mit einem Überschuß von alkoh. Ammoniak auf 100° (EWINS, *Biochem. J.* **8**, 369). — $C_5H_{15}N_2Cl + AuCl_3 + HAuCl_4$. Gelbbraune Prismen (aus verd. Salzsäure). F: 263°; schwer löslich in kaltem, mäßig in heißem Wasser.

N.N.N'.N'-Tetramethyl-äthylendiamin $C_6H_{16}N_2 = (CH_3)_2N\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot N(CH_3)_2$ *(S. 250)*. *B.* Durch Destillation von Hexamethyläthylen-bis-ammoniumhydroxyd (SKRAUP, PHILIPPI, *M.* **32**, 364). — Kp_{760}: 121°; D_4^{15}: 0,78107; D_4^{20}: 0,77654; n_α^{20}: 1,41480; n_γ^{20}: 1,42984 (CLARKE, *Soc.* **101**, 1807). Capillarer Aufstieg wäßr. Lösungen in Filtrierpapier: S., PH. — Geschwindigkeit der Anlagerung von Bromessigsäureäthylester: C., *Soc.* **103**, 1694. — $C_6H_{16}N_2 + 2HCl + PtCl_4$. Orangerote Tafeln (aus Salzsäure) (S., PH.).

N.N.N.N'.N'.N'-Hexamethyl-äthylen-bis-ammoniumhydroxyd $C_8H_{24}O_2N_2 = HO\cdot N(CH_3)_3\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot N(CH_3)_3\cdot OH$ *(S. 251)*. Zur Bildung aus Äthylendiamin in Methanol mit CH_3I und KOH vgl. SKRAUP, PHILIPPI, *M.* **32**, 363; HOFMANN, HÖBOLD, QUOOS, *A.* **386**, 314. — Capillarer Aufstieg wäßr. Lösungen in Filtrierpapier: S., PH. — $C_8H_{22}N_2I_2$. Nadeln, sehr leicht löslich in Wasser; zersetzt sich gegen 250° ohne zu schmelzen (S., PH.). — $C_8H_{22}N_2(ClO_4)_2$. Rhombische Tafeln; 100 g Wasser lösen bei 16,1° 1,2 g (H., H., Q., *A.* **386**, 314).

N-Methyl-N'-äthyl-äthylendiamin $C_5H_{14}N_2 = CH_3\cdot NH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot NH\cdot C_2H_5$. *B.* Beim Kochen des Dinitrosoderivats des N-Methyl-N'-äthyl-N.N'-diphenyl-äthylendiamins

mit $NaHSO_3$-Lösung (v. BRAUN, HEIDER, E. MÜLLER, *B.* **51**, 739). — Kp: 133°. Mit Wasser in jedem Verhältnis mischbar. Zieht an der Luft Kohlensäure an. — $C_6H_{14}N_2+2HCl$. Krystalle (aus Alkohol). F: 217—218°. — Chloroplatinat. Krystalle. F: 240°. Leicht löslich in heißem Wasser.

N.N'-Dimethyl-N.N'-diisoamyl-äthylendiamin $C_{14}H_{32}N_2 = C_5H_{11}\cdot N(CH_3)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot N(CH_3)\cdot C_5H_{11}$. *B.* Aus Methylisoamylamin und Äthylenbromid in Alkohol beim Erhitzen in Gegenwart von Natriumacetat (CLARKE, *Soc.* **99**, 1934). — Kp_{18}: 130—131°; $D_4^{19,2}$: 0,8083; $n_\alpha^{19,2}$: 1,43855; unlöslich in Wasser, mischbar mit organischen Flüssigkeiten; absorbiert schnell CO_2. Geschwindigkeit der Reaktion mit Benzylchlorid: C.

N.N'-Bis-[methyl-acetonyl-methylen]-äthylendiamin $C_{12}H_{20}O_2N_2 = CH_3\cdot CO\cdot CH_2\cdot C(CH_3){:}N\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot N{:}C(CH_3)\cdot CH_2\cdot CO\cdot CH_3$ bezw. desmotrope Formen *(S. 252)*. Wenig löslich in Äther, leicht in heißem Benzol; gibt in absol. Alkohol mit wäßr. $FeCl_3$ eine violettrote Färbung; wird durch wäßr. Säuren zersetzt (RÜGHEIMER, *B.* **47**, 2764). — $CuC_{12}H_{18}O_2N_2$. Zur Konstitution vgl. R. — $C_{12}H_{20}O_2N_2+2HCl$. Ziemlich löslich in Alkohol.

N.N'-Diacetyl-äthylendiamin, Äthylen-bis-acetamid $C_6H_{12}O_2N_2 = CH_3\cdot CO\cdot NH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot NH\cdot CO\cdot CH_3$ *(S. 253)*. F: 175° (FRANCHIMONT, DUBSKY, *R.* **30**, 184). — Bei Einw. von Oxalylchlorid entsteht eine Verbindung vom Schmelzpunkt 204—205°, die aus Eisessig in Blättchen krystallisiert (FIGEE, *R.* **34**, 320).

N.N'-Bis-chloracetyl-äthylendiamin $C_6H_{10}O_2N_2Cl_2 = CH_2Cl\cdot CO\cdot NH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot NH\cdot CO\cdot CH_2Cl$. *B.* Aus Äthylendiamin, Chloracetylchlorid und Natronlauge (JACOBS, HEIDELBERGER, *J. biol. Chem.* **21**, 151). — Nadeln (aus Essigsäure). F: 174—176° (korr.); schwer löslich in den üblichen Lösungsmitteln.

N.N.N'.N'-Tetraacetyl-äthylendiamin $C_{10}H_{16}O_4N_2 = (CH_3\cdot CO)_2N\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot N(CO\cdot CH_3)_2$. *B.* Aus N.N'-Diacetyl-äthylendiamin durch Kochen mit Essigsäureanhydrid (FRANCHIMONT, DUBSKY, *R.* **30**, 184). — Krystalle (aus absol. Alkohol + etwas Eisessig). F: 156° bis 157°. Schwer löslich in Benzol, sehr wenig in Petroläther.

N-[β-Amino-äthyl]-maleinamidsäure (?) $C_6H_{10}O_3N_2 = H_2N\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot NH\cdot CO\cdot CH{:}CH\cdot CO_2H$ (?). Zur Konstitution vgl. R. MEYER, *A.* **327**, 11, 35. — *B.* Durch Vermischen der Benzol-Lösungen von Maleinsäureanhydrid und Äthylendiamin (ANDERLINI, *G.* **24** I, 403). — F: 90—110° (Zers.). Sehr leicht löslich in Alkohol, unlöslich in Benzol.

α.β-Bis-[carbomethoxy-amino]-äthan, N.N'-Dicarbomethoxy-äthylendiamin $C_6H_{12}O_4N_2 = CH_3\cdot O_2C\cdot NH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot NH\cdot CO_2\cdot CH_3$ *(S. 254)*. Krystalle (aus Methanol); F: 133,5° (BACKER, *R.* **31**, 169). — Liefert mit Oxalylchlorid in siedendem Benzol 2.3-Dioxo-piperazin-dicarbonsäure-(1.4)-dimethylester $CH_3\cdot O_2C\cdot N{<}{\substack{CO-CO\\CH_2\cdot CH_2}}{>}N\cdot CO_2\cdot CH_3$ (FIGEE, *R.* **34**, 318).

N.N'-Bis-[äthyl-thiocarbaminyl]-äthylendiamin $C_8H_{18}N_4S_2 = C_2H_5\cdot NH\cdot CS\cdot NH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot NH\cdot CS\cdot NH\cdot C_2H_5$. *B.* Aus Äthylendiamin und Äthylsenföl beim Erwärmen in verd. Alkohol (NÄGELE, *M.* **33**, 958). — Nadeln und Prismen (aus Wasser). F: 132°. Leicht löslich in Aceton und Chloroform, ziemlich leicht löslich in Eisessig, Äther und Benzol. — Gibt in Alkohol beim Einleiten von Dicyan und Eindampfen des Reaktionsproduktes mit Salzsäure die Verbindung $C_{12}H_{14}O_4N_4S_2 = \left[\begin{array}{l}OC—N—CH_2—\\ \;|\qquad\;\; >CS\\ OC—N(C_2H_5)\end{array}\right]_2$. Kondensation mit Chloressigsäure: N.

N.N'-Äthylen-bis-[β-imino-α-methyl-buttersäure-methylester] bezw. N.N'-Äthylen-bis-[β-amino-α-methyl-crotonsäure-methylester] $C_{14}H_{24}O_4N_2 = CH_3\cdot O_2C\cdot CH(CH_3)\cdot C(CH_3){:}N\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot N{:}C(CH_3)\cdot CH(CH_3)\cdot CO_2\cdot CH_3$ bezw. $CH_3\cdot O_2C\cdot C(CH_3){:}C(CH_3)\cdot NH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot NH\cdot C(CH_3){:}C(CH_3)\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Man kocht α-Methyl-acetessigsäuremethylester mit Äthylendiaminhydrat in Methanol (ROBINSON, *Soc.* **109**, 1045). — Blättchen (aus Methanol). F: 126°. Leicht löslich in organischen Flüssigkeiten. — Wird durch verd. Säuren in die Ausgangsstoffe übergeführt. Gibt bei 8-stdg. Kochen mit CH_3I und Zersetzung des Reaktionsprodukts mit warmer verdünnter Salzsäure α.α-Dimethyl-acetessigsäuremethylester.

Äthylendiamin-N-sulfonsäure, N-[β-Amino-äthyl]-sulfamidsäure $C_2H_8O_3N_2S = H_2N\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot NH\cdot SO_3H$. *B.* Aus $NH_4O\cdot SO_2F$ und einer 50%igen wäßr. Lösung von Äthylendiamin auf dem Wasserbade (TRAUBE, BREHMER, *B.* **52**, 1287). Aus wasserfreiem Äthylendiamin durch Einw. von mit Luft gemischtem SO_3-Dampf (TRAUBE, VOCKERODT, *B.* **47**, 942). — Blättchen (aus Wasser durch Alkohol); reagiert in wäßr. Lösung neutral; wird durch verd. Säuren langsam in Äthylendiamin und Schwefelsäure gespalten (T., V.).

N.N'-Dinitro-N.N'-dimethyl-äthylendiamin $C_4H_{10}O_4N_4 = CH_3\cdot N(NO_2)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot N(NO_2)\cdot CH_3$. Ist identisch mit der im *Hptw., Bd. IV, S. 573* als Dimethyl-äthylen-

dinitramin aufgeführten Verbindung. — *B.* Aus Äthylendinitramin $O_2N\cdot NH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot NH\cdot NO_2$ bei Einw. von 3 Mol Dimethylsulfat, 2 Mol KOH und ca. 1 Mol $KHCO_3$ in Wasser (BACKER, *R.* 31, 172). — Nadeln (aus Wasser). F: 136,5°. Schwer löslich in Petroläther und Äther, leicht in Alkohol, sehr leicht in Eisessig und Aceton. Wird in essigsaurer Lösung in Gegenwart von Natriumacetat an einer verzinnten Kupferkathode zu der (als p-Nitro-benzaldehyd- und Anisaldehyd-Derivat isolierten) Verbindung $H_2N\cdot N(CH_3)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot N(CH_3)\cdot NH_2$ reduziert. Einw. von Phenol und konz. Schwefelsäure: B.

N.N'-Dinitro-N.N'-dicarbomethoxy-äthylendiamin $C_6H_{10}O_8N_4 = CH_3\cdot O_2C\cdot N(NO_2)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot N(NO_2)\cdot CO_2\cdot CH_3$ *(S. 257)*. Nadeln (aus Methanol). F: 132,5—133° (Zers.) (BACKER, *R.* 31, 170). Schwer löslich in Petroläther, Äther, löslich in Alkohol, leicht löslich in Benzol.

3. Diamine $C_3H_{10}N_2$.

1. ***1.2-Diamino-propane, Propylendiamine*** $C_3H_{10}N_2 = CH_3\cdot CH(NH_2)\cdot CH_2\cdot NH_2$.

Vorbemerkung. In diesem Artikel wird häufig statt $CH_3\cdot CH(NH_2)\cdot CH_2\cdot NH_2$ die Abkürzung „pn" gebraucht.

a) ***Rechtsdrehendes Propylendiamin, d-Propylendiamin*** $C_3H_{10}N_2 = CH_3\cdot CH(NH_2)\cdot CH_2\cdot NH_2$ *(S. 257)*. [Coen$_2$pn]I$_3$. Magnetische Susceptibilität: ROSENBOHM, *Ph. Ch.* 93, 695. — trans-Chloronitroäthylendiamin-d-propylendiamin-kobaltichlorid [CoenpnCl(NO$_2$)]Cl. *B.* Beim Erwärmen von trans-[Coen d-pn(NO$_2$)$_2$]Cl mit Salzsäure (WERNER, *Helv.* 1, 31). Orangerot.

Dinitro-äthylendiamin-d-propylendiamin-kobaltisalze [Coenpn(NO$_2$)$_2$]Ac: WERNER, *Helv.* 1, 5—32. *B.* Man erhitzt [Coen(NH$_3$)(NO$_2$)$_3$] mit d-Propylendiamin und Wasser bis zur Lösung auf dem Wasserbade, engt ein und versetzt unter Umrühren mit Alkohol; dadurch werden die cis-Nitrite ausgefällt, während das trans-Nitrit in der Mutterlauge gelöst bleibt. Die cis-Nitrite werden mit NaBr in die Bromide und diese schließlich in die α-Brom-d-campher-π-sulfonate übergeführt. Letztere werden durch fraktionierte Krystallisation in die einzelnen optischen Isomeren zerlegt (W., *Helv.* 1, 10). — a) α-cis-Reihe. Die in bezug auf Kobalt racemischen Salze krystallisieren in Prismen. *A-Salze, l-Co-Salze.* [Coenpn(NO$_2$)$_2$]Br. Gelbbräunliche Prismen. $[\alpha]_D$: —60° (in Wasser; p = 0,5). Rotationsdispersion: W. — [Coenpn(NO$_2$)$_2$]$_2$SO$_4$ + H$_2$O. Gelbe Nadeln. $[\alpha]_D$: —63° (in Wasser; p = 0,5). — [Coenpn(NO$_2$)$_2$]SCN. Gelbe Prismen. $[\alpha]_D$: —64° (in Wasser; p = 0,5). — α-Brom-d-campher-π-sulfonat [Coenpn(NO$_2$)$_2$]C$_{10}$H$_{14}$O$_4$BrS. Bräunliche Nadeln. $[\alpha]_D$: +10° (in Wasser; p = 0,5). — *B-Salze, d-Co-Salze.* [Coenpn(NO$_2$)$_2$]Br. Gelbbräunliche Prismen. $[\alpha]_D$: —30° (in Wasser; p = 0,5). Rotationsdispersion: W. — [Coenpn(NO$_2$)$_2$]$_2$SO$_4$. Gelbe Nadeln. $[\alpha]_D$: —32° (in Wasser; p = 0,5). — [Coenpn(NO$_2$)$_2$]SCN. Gelbe Prismen. $[\alpha]_D$: —32° (in Wasser; p = 0,5). — α-Brom-d-campher-π-sulfonat [Coenpn(NO$_2$)$_2$] C$_{10}$H$_{14}$O$_4$BrS. Nadeln. $[\alpha]_D$: +60° (in Wasser; p = 0,5). — *In bezug auf Kobalt racemisches α-cis-Salz, A- + B-Salz.* [Coenpn(NO$_2$)$_2$]Br. Prismatische Krystalle. $[\alpha]_D$: —45° (in Wasser; p = 0,5). Rotationsdispersion: W. — b) β-cis-Reihe. Die in bezug auf Kobalt racemischen Salze krystallisieren in Nadeln. *C-Salze, d-Co-Salze.* [Coenpn(NO$_2$)$_2$]Br. Braungelbe Nadeln. $[\alpha]_D$: —6° (in Wasser; p = 0,5). — Rotationsdispersion: W. — [Coenpn(NO$_2$)$_2$]$_2$SO$_4$. Gelbe Nadeln. $[\alpha]_D$: —7° (in Wasser; p = 0,5). — [Coenpn(NO$_2$)$_2$]SCN. Gelbe Nadeln. $[\alpha]_D$: —6,5° (in Wasser; p = 0,5). — α-Brom-d-campher-π-sulfonat [Coenpn(NO$_2$)$_2$]C$_{10}$H$_{14}$O$_4$BrS. Dunkelgelbe Nadeln. $[\alpha]_D$: +20° (in Wasser; p = 0,5). — *D-Salze, l-Co-Salze.* [Coenpn(NO$_2$)$_2$]Br. Braungelbe Nadeln. $[\alpha]_D$: —108° (in Wasser; p = 0,5). Rotationsdispersion: W. — [Coenpn(NO$_2$)$_2$]$_2$SO$_4$. Gelbe Nadeln. $[\alpha]_D$: —112° (in Wasser; p = 0,5). — [Coenpn(NO$_2$)$_2$]SCN. Gelbe Nadeln. $[\alpha]_D$: —109° (in Wasser; p = 0,5). — α-Brom-d-campher-π-sulfonat [Coenpn(NO$_2$)$_2$]C$_{10}$H$_{14}$O$_4$BrS. Hellgelb. $[\alpha]_D$: ±0° (in Wasser; p = 0,5). — *In bezug auf Kobalt racemisches β-cis-Salz, C- + D-Salz.* [Coenpn(NO$_2$)$_2$]Br. Dunkelgelbe Nadeln. $[\alpha]_D$: —57° (in Wasser; p = 0,5). Rotationsdispersion: W. — c) trans-Reihe. [Coenpn(NO$_2$)$_2$]Cl. Goldgelbe Nadeln. $[\alpha]_D$: —11° (in Wasser; p = 1). — [Coenpn(NO$_2$)$_2$]Br. Braune Prismen. $[\alpha]_D$: —10° (in Wasser; p = 1). — [Coenpn(NO$_2$)$_2$]NO$_3$. Gelbe Nadeln. $[\alpha]_D$: —12° (in Wasser; p = 1).

b) ***Linksdrehendes Propylendiamin, l-Propylendiamin*** $C_3H_{10}N_2 = CH_3\cdot CH(NH_2)\cdot CH_2\cdot NH_2$ *(S. 257)*. [Copn$_3$](NO$_3$)$_3$. Magnetische Susceptibilität: ROSENBOHM, *Ph. Ch.* 93, 695. — trans-Chloronitroäthylendiamin-l-propylendiamin-kobaltichlorid [CoenpnCl(NO$_2$)]Cl. *B.* Beim Erwärmen von trans-[Coen l-pn(NO$_2$)$_2$]Cl mit Salzsäure (WERNER, *Helv.* 1, 31). Orangerot.

Dinitro-äthylendiamin-l-propylendiamin-kobaltisalze [Coenpn(NO$_2$)$_2$]Ac: WERNER, *Helv.* 1, 5—32. *B.* Wie die entsprechenden Derivate des d-Propylendiamins (s. oben) (W., *Helv.* 1, 10). — a) α-cis-Reihe. Die in bezug auf Kobalt racemischen Salze krystallisieren in Prismen. *A-Salze, d-Co-Salze.* [Coenpn(NO$_2$)$_2$]Br. $[\alpha]_D$: +60° (in Wasser; p = 0,5). Rotationsdispersion: W. — [Coenpn(NO$_2$)$_2$]$_2$SO$_4$ + H$_2$O. $[\alpha]_D$: +63° (in Wasser;

p = 0,5). — [Coenpn$(NO_2)_2$]SCN. $[\alpha]_D$: + 64° (in Wasser; p = 0,5). — α-Brom-d-campher-π-sulfonat [Coenpn$(NO_2)_2$]$C_{10}H_{14}O_4$BrS. Dunkelgelbe Nadeln; $[\alpha]_D$: + 106° (in Wasser; p = 0,5). — *B-Salze, l-Co-Salze.* [Coenpn$(NO_2)_2$]Br. $[\alpha]_D$: + 30° (in Wasser; p = 0,5). Rotationsdispersion: W. — [Coenpn$(NO_2)_2$]$_2SO_4$. $[\alpha]_D$: + 32° (in Wasser; p = 0,5). — [Coenpn$(NO_2)_2$]SCN. $[\alpha]_D$: + 32° (in Wasser; p = 0,5). — α-Brom-d-campher-π-sulfonat [Coenpn$(NO_2)_2$]$C_{10}H_{14}O_4$BrS. Dunkelgelbe Nadeln. $[\alpha]_D$: + 62° (in Wasser; p = 0,5). — *In bezug auf Kobalt racemisches α-cis-Salz, A- + B-Salz.* [Coenpn$(NO_2)_2$]Br. Prismen. $[\alpha]_D$: + 45° (in Wasser; p = 0,5). Rotationsdispersion: W. — b) β-cis-Reihe. Die in bezug auf Kobalt racemischen Salze krystallisieren in Nadeln. *C-Salze, l-Co-Salze.* [Coenpn$(NO_2)_2$]Br. $[\alpha]_D$: + 6° (in Wasser; p = 0,5). Rotationsdispersion: W. — [Coenpn$(NO_2)_2$]$_2SO_4$. $[\alpha]_D$: + 7° (in Wasser; p = 0,5). — [Coenpn$(NO_2)_2$]SCN. $[\alpha]_D$: + 6,5 (in Wasser; p = 0,5). — α-Brom-d-campher-π-sulfonat [Coenpn$(NO_2)_2$]$C_{10}H_{14}O_4$BrS. Nadeln. $[\alpha]_D$: + 70° (in Wasser; p = 0,5). — *D-Salze, d-Co-Salze.* [Coenpn$(NO_2)_2$]Br. $[\alpha]_D$: + 108° (in Wasser; p = 0,5). Rotationsdispersion: W. — [Coenpn$(NO_2)_2$]$_2SO_4$. $[\alpha]_D$: + 112° (in Wasser; p = 0,5). — [Coenpn$(NO_2)_2$]SCN. $[\alpha]_D$: + 109° (in Wasser; p = 0,5). — α-Brom-d-campher-π-sulfonat [Coenpn$(NO_2)_2$]$C_{10}H_{14}O_4$BrS. Nadeln. $[\alpha]_D$: + 130° (in Wasser; p = 0,5). — *In bezug auf Kobalt racemisches β-cis-Salz, C- + D-Salz.* [Coenpn$(NO_2)_2$]Br. Dunkelgelbe Nadeln. $[\alpha]_D$: + 57° (in Wasser; p = 0,5). Rotationsdispersion: W. — c) trans-Reihe. [Coenpn$(NO_2)_2$]Cl. Goldgelbe Nadeln. $[\alpha]_D$: + 12° (in Wasser; p = 1). — [Coenpn$(NO_2)_2$]Br. Braune Prismen. $[\alpha]_D$: + 10° (in Wasser; p = 1). — [Coenpn$(NO_2)_2$]NO_2. Gelbe Nadeln. $[\alpha]_D$: + 12° (in Wasser; p = 1).

c) ***Optisch aktives Propylendiamin-derivat, dessen sterische Zugehörigkeit nicht festgestellt ist.***

Rechtsdrehendes 3-Brom-1.2-diamino-propan, rechtsdrehendes γ-Brom-propylendiamin $C_3H_9N_2Br = CH_2Br\cdot CH(NH_2)\cdot CH_2\cdot NH_2$. *B.* Das Dihydrobromid entsteht aus rechtsdrehendem bromwasserstoffsaurem β.γ-Diamino-propylalkohol durch Erhitzen mit bei 0° gesättigter Bromwasserstoffsäure auf 140—150° (ABDERHALDEN, EICHWALD, *B.* **49**, 2103). — $C_3H_9N_2Br + 2HBr$. $[\alpha]_D^{18}$: + 7,27° (in Wasser; p = 8,1).

d) ***Inaktives Propylendiamin, dl-Propylendiamin*** $C_3H_{10}N_2 = CH_3\cdot CH(NH_2)\cdot CH_2\cdot NH_2$ *(S. 257)*. Magnetische Susceptibilität: PASCAL, *Bl.* [4] **7**, 21; *A. ch.* [8] **19**, 57. — Das salzsaure Salz liefert mit $NaNO_2$ in Wasser hauptsächlich Aceton (NEUBERG, REWALD, *Bio. Z.* **71**, 162).

$C_3H_{10}N_2 + 2HCl + 2AuCl_3 + 2H_2O$. Gelbe monokline Täfelchen (GUTBIER, OBERMAIER, *Z. anorg. Ch.* **70**, 415). Verliert bei 105° das Krystallwasser. Schwer löslich in absol. Alkohol, leichter in alkoh. Salzsäure. — $C_3H_{10}N_2 + 2HBr + 2AuBr_3 + 2H_2O$. Rote bis braunrote Tafeln (G., O., *Z. anorg. Ch.* **70**, 415). Verliert das Krystallwasser bei 105°. Schwer löslich in absol. Alkohol, leichter in alkoh. Salzsäure. — $C_3H_{10}N_2 + 2HCl + PbCl_4$. Gelbes Krystallpulver (G., WISSMÜLLER, *J. pr.* [2] **90**, 506). Sehr zersetzlich. — $C_3H_{10}N_2 + 2HBr + SeBr_4$. Granatrote, rhombische Krystalle (G., GRÜNEWALD, *J. pr.* [2] **85**, 330). — $C_3H_{10}N_2 + 2HBr + TeBr_4$. Rote rhombische(?) Tafeln (G., FLURY, *J. pr.* [2] **86**, 160). — ● [Crpn$_3$](SCN)$_3$. Magnetische Susceptibilität: ROSENBOHM, *Ph. Ch.* **93**, 700. — [Crpn$_3$][Cr(CN)$_6$]. Magnetische Susceptibilität: R., *Ph. Ch.* **93**, 707. — [Crpn$_3$][Cr(SCN)$_6$]. Magnetische Susceptibilität: R. — [Crpn$_3$][Co(CN)$_6$]. Magnetische Susceptibilität: R. — [Crpn$_3$][Co(C_2O_4)$_3$]. Magnetische Susceptibilität: R. ●● — ● [Copn$_3$]Br$_3$. Magnetische Susceptibilität: R. — [Copn$_3$]I$_3$. Magnetische Susceptibilität: R. — [Copn$_3$](SCN)$_3$. Magnetische Susceptibilität: R. — [Copn$_3$][Cr(CN)$_6$]. Magnetische Susceptibilität: R. — [Copn$_3$][Cr(C_2O_4)$_3$]. Magnetische Susceptibilität: R. — [Copn$_3$][Co(CN)$_6$]. Magnetische Susceptibilität: R. ●● — [Coen$_2$pn]Br$_3$. Magnetische Susceptibilität: R. — ● Dinitro-äthylendiamin-dl-propylendiamin-kobaltisalze [Coenpn$(NO_2)_2$]Ac: WERNER, *Helv.* **1**, 23, 30. a) *α-cis-Reihe.* d-Co-Salz [Coenpn$(NO_2)_2$]Br. Braun. $[\alpha]_D$: + 15° (in Wasser; p = 0,5). Rotationsdispersion: W. — l-Co-Salz [Coenpn$(NO_2)_2$]Br. Braun. $[\alpha]_D$: —15° (in Wasser; p = 0,5). Rotationsdispersion: W. — dl-Co-Bromid krystallisiert in Prismen. — b) *β-cis-Reihe.* d-Co-Salz [Coenpn$(NO_2)_2$]Br. Gelbe Nadeln. $[\alpha]_D$: + 51° (in Wasser; p = 0,5). Rotationsdispersion: W. — l-Co-Salz [Coenpn$(NO_2)_2$]Br. Gelbe Nadeln. $[\alpha]_D$: —51° (in Wasser; p = 0,5). Rotationsdispersion: W. — dl-Co-Bromid krystallisiert in gelben Nadeln. ●● — [Copn(NH_3)$(NO_2)_3$]. Magnetische Susceptibilität: R., *Ph. Ch.* **93**, 697. — [Nipn$_3$]Cl$_2$ + $2H_2O$. Magnetische Susceptibilität: R. — [Nipn$_3$](SCN)$_2$. Magnetische Susceptibilität: R. — $2C_3H_{10}N_2 + 4HCl + RuCl_3$. Vgl. darüber GUTBIER, KRAUSS, ZWICKER, *J. pr.* [2] **91**, 103. — $C_3H_{10}N_2 + 2HCl + OsCl_4$. Dunkelbraunrote monokline Krystalle (G., *B.* **43**, 3239). Leicht löslich in Wasser und verd. Salzsäure, fast unlöslich in Alkohol. — $C_3H_{10}N_2 + 2HBr + OsBr_4$. Dunkelviolette Nadeln (aus konz. Bromwasserstoffsäure), schwarze Krystallaggregate (aus verdünnteren Lösungen) (G., MEHLER, *Z. anorg. Ch.* **89**, 322).

dl-3-Brom-1.2-diamino-propan, dl-γ-Brom-propylendiamin $C_3H_9N_2Br = CH_2Br\cdot CH(NH_2)\cdot CH_2\cdot NH_2$. *B.* Das bromwasserstoffsaure Salz entsteht durch Erhitzen von brom-

wasserstoffsaurem dl-$\beta.\gamma$-Diamino-propylalkohol mit bei 0° gesättigter Bromwasserstoffsäure im Rohr auf 140—150° (ABDERHALDEN, EICHWALD, *B.* **49**, 2102). — $C_3H_9N_2Br + 2HBr$. Zersetzt sich bei ca. 242°.

2. ***1.3-Diamino-propan, Trimethylendiamin*** $C_3H_{10}N_2 = H_2N \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot NH_2$ *(S. 261). B.* Aus γ-Azido-propylamin beim Kochen mit konz. Salzsäure im CO_2-Strom (CURTIUS, *B.* **45**, 1090) oder bei Reduktion mit $SnCl_2$ und HCl (FORSTER, WITHERS, *Soc.* **101**, 491). — D_4^{25}: 0,884; Viscosität bei 25°: 0,0180 g/cm sec (DUNSTAN, HILDITCH, THOLE, *Soc.* **103**, 138). — Das salzsaure Salz liefert mit $NaNO_2$ Aceton und Propionaldehyd, neben wenig Allylalkohol (NEUBERG, REWALD, *Bio. Z.* **71**, 164). Das Monohydrochlorid oder das Monoacetat liefert mit 1 Mol wäßr. Formaldehydlösung ein Gemisch aus N-Methylen-trimethylendiamin und Hexahydropyrimidin (TITHERLEY, BRANCH, *Soc.* **103**, 334). — Salze des Trimethylendiamins (abgekürzt: tn). $C_3H_{10}N_2 + 2HCl$. F: ca. 240° (IG.-Farbenindustrie, Priv.-Mitt.). — $C_3H_{10}N_2 + 2HClO_4$. 1 kg Wasser von 15° löst ca. 7 Mol (HOFMANN, HÖBOLD, QUOOS, *A.* **386**, 309). Explodiert beim Eintragen in ein auf 310° erhitztes Reagensglas (DATTA, CHATTERJEE, *Soc.* **115**, 1010). — trans-$[Co\,tn_2Cl_2]Cl$. *B.* Entsteht beim Erhitzen von trans-$[Co\,tn_2(NO_2)_2]NO_2$ mit konz. Salzsäure (WERNER, *A.* **386**, 269). Grüne Säulen (aus verd. Salzsäure). Die tiefgrüne Lösung in kaltem Wasser wird schnell violett, liefert aber beim Eindunsten wieder grüne Krystalle. — trans-$[Co\,tn_2Cl_2]_2PtCl_6$. Grüne Krystalle; sehr wenig löslich in Wasser (W.). — ● $[Co\,tn_2(NO_2)_2]Ac$. trans-Reihe. *B.* Das Nitrit entsteht durch Erhitzen von Trimethylendiamin mit $K_3[Co(NO_2)_6]$ in Wasser (WERNER, *A.* **386**, 265). — $[Co\,tn_2(NO_2)_2]Cl + H_2O$. Braune monokline Krystalle; sehr leicht löslich in Wasser (W.). — $[Co\,tn_2(NO_2)_2]Br + H_2O$. Monokline, bräunlichgelbe Krystalle (aus Wasser); ziemlich leicht löslich in Wasser (W.). — $[Co\,tn_2(NO_2)_2]I + 2H_2O$. Rhombische Prismen (aus Wasser); schwer löslich in Wasser (W.). — $[Co\,tn_2(NO_2)_2]NO_2$. Gelbbraune, rhombische Krystalle; leicht löslich in Wasser (W.). — $[Co\,tn_2(NO_2)_2]NO_3$. Rhombische Tafeln (W.). ●● — $[Co\,tn_2(CO_3)]Cl + H_2O$. *B.* Durch Erhitzen von trans-$[Co\,tn_2Cl_2]Cl$ mit Na_2CO_3 in Wasser (W., *A.* **386**, 271). Rote Nadeln (aus Wasser).

1-Amino-3-methylamino-propan, N-Methyl-trimethylendiamin $C_4H_{12}N_2 = CH_3 \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot NH_2$. *B.* Bei der Reduktion von 6-Oxo-2-äthylmercapto-1-methyl-dihydropyrimidin mit Natrium und Alkohol (JOHNSON, JOYCE, *Am. Soc.* **38**, 1859). — $C_4H_{12}N_2 + HCl$. Platten (aus Alkohol). F: 185—190°.

1.3-Bis-dimethylamino-propan, N.N.N'.N'-Tetramethyl-trimethylendiamin $C_7H_{18}N_2 = (CH_3)_2N \cdot [CH_2]_3 \cdot N(CH_3)_2$ *(S. 262). B.* Neben anderen Produkten aus Trimethylen-bis-trimethylammoniumhydroxyd bei der Destillation (v. BRAUN, *A.* **386**, 295). Aus Trimethylenbromid und 4 Mol Dimethylamin in Alkohol bei 100° (CLARKE, *Soc.* **103**, 1699). — Kp_{760}: 144°; $D_4^{18,7}$: 0,7837; $n_\alpha^{18,7}$: 1,4215; $n_\gamma^{18,7}$: 1,4362 (CL.). — Geschwindigkeit der Reaktion mit Bromessigsäureäthylester in Alkohol bei 0°: CL. — $C_7H_{18}N_2 + 2HCl + PtCl_4$. F: 249° (Zers.) (CL.). — Pikrat. F: 207° (geringe Zersetzung) (CL.).

N.N.N.N'.N'.N'-Hexamethyl-trimethylen-bis-ammoniumhydroxyd, Trimethylen-bis-trimethylammoniumhydroxyd $C_9H_{26}O_2N_2 = (CH_3)_3N(OH) \cdot [CH_2]_3 \cdot N(CH_3)_3 \cdot OH$ *(S. 262).* Liefert bei der Destillation Trimethylamin, Dimethylallylamin, N.N.N'.N'-Tetramethyl-trimethylendiamin, 2-Methyl-penten-(1)-on-(4)(?) und andere Produkte (v. BRAUN, *A.* **386**, 294). — $C_9H_{24}N_2(ClO_4)_2$. Blätter. Ist bis 250° beständig; 100 g Wasser lösen bei 14° 1,5 g (HOFMANN, HÖBOLD, QUOOS, *A.* **386**, 314).

N-Methylen-trimethylendiamin $C_4H_{10}N_2 = CH_2{:}N \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot NH_2$. Ist desmotrop mit Hexahydropyrimidin (TITHERLEY, BRANCH, *Soc.* **103**, 331; vgl. auch BRANCH, *Am. Soc.* **38**, 2466). — *B.* Ein Gleichgewichtsgemisch der Salze des N-Methylen-trimethylendiamins und des Hexahydropyrimidins entsteht aus Trimethylendiaminmonohydrochlorid oder -monoacetat und 1 Mol wäßr. Formaldehydlösung (T., BR.). — Das Gemisch der Basen geht beim Aufbewahren, bei der Destillation oder bei Berührung mit festem KOH in einen Sirup über, dessen wäßr. Lösung wie die des ursprünglichen Basengemisches mit Benzoylchlorid und Alkali 1.3-Dibenzoyl-hexahydropyrimidin liefert. Wird durch Säuren langsam zu Trimethylendiamin und Formaldehyd hydrolysiert.

4. Diamine $C_4H_{12}N_2$.

1. ***1.3-Diamino-butan*** $C_4H_{12}N_2 = CH_3 \cdot CH(NH_2) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot NH_2$ *(S. 264). B.* Bei der Reduktion von 6-Oxy-2-mercapto-4-methyl-pyrimidin oder 6-Oxy-2-äthylthio-4-methyl-pyrimidin mit Natrium und Alkohol (JOHNSON, JOYCE, *Am. Soc.* **38**, 1858, 1860). — Pikrat. F: 240—245° (Zers.).

3-Amino-1-methylamino-butan $C_5H_{14}N_2 = CH_3 \cdot CH(NH_2) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CH_3$. *B.* Durch Reduktion von 6-Oxo-2-äthylmercapto-1.4-dimethyl-dihydropyrimidin mit Na und

Alkohol (JOHNSON, JOYCE, *Am. Soc.* **38**, 1859). — $C_5H_{14}N_2 + HCl$. Platten (aus Alkohol). F: 223°. Sehr leicht löslich in Wasser, schwer in absol. Alkohol, unlöslich in Äther und Benzol.

1.3-Diureido-butan $C_6H_{14}O_2N_4 = H_2N \cdot CO \cdot NH \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2$. *B.* Man erwärmt salzsaures 1.3-Diamino-butan mit Silbercyanat in Wasser auf dem Wasserbade (JOHNSON, JOYCE, *Am. Soc.* **38**, 1860). — Nadeln (aus Alkohol). F: 172°.

2. ***1.4-Diamino-butan, Tetramethylendiamin, Putrescin*** $C_4H_{12}N_2 = H_2N \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot NH_2$ *(S. 264)*. *V.* und *B.* Entsteht aus Arginin bei Fäulnis (ACKERMANN, *H.* **69**, 276; vgl. a. *H.* **64**, 92). Findet sich im Preßsaft von Fliegenpilzen (Amanita muscaria), in welchem es wahrscheinlich durch Fäulnis entsteht (KÜNG, *H.* **91**, 245, 248). Im Autolysat von Steinpilzen (Boletus edulis) und Champignons (Agaricus campestris) (WINTERSTEIN, REUTER, KOROLEW, *L. V. St.* **79/80**, 553, 560). Entsteht bei der Fäulnis von Sojabohnen (YOSHIMURA, *Bio. Z.* **28**, 19). Findet sich im Heringsrogen (Y., *H.* **66**, 175). — Tetramethylendiamin entsteht aus Adipinsäurediamid durch Einw. von wäßr. Natriumhypochlorit-Lösung (BAYER & Co., D. R. P. 232072; *C.* **1911** I, 938; *Frdl.* **10**, 106). Das Hydrochlorid entsteht aus Tetramethylendiurethan beim Erwärmen mit starker Salzsäure (CURTIUS, *J. pr.* [2] **91**, 11). — D_4^{25}: 0,877; Viscosität bei 25°: 0,01915 g/cm sec (DUNSTAN, HILDITCH, THOLE, *Soc.* **103**, 138). — Tetramethylendiamin gibt bei längerem Erhitzen mit CO_2 im Rohr auf 220° die Verbindung $(C_5H_{10}ON_2)_x$ (s. u.) (E. FISCHER, *B.* **46**, 2504). Salzsaures Tetramethylendiamin gibt mit KCN und Formaldehyd in Wasser Tetramethylen-bis-aminoessigsäurenitril (BAYER & Co., D. R. P. 272290; *C.* **1914** I, 1471; *Frdl.* **11**, 1159). Gibt mit Cyanamid in Gegenwart von Barytlösung [δ-Amino-butyl]-guanidin und Tetramethylendiguanidin bezw. [δ-Amino-butyl]-diguanid (KISEL, Ж. **47**, 901; *C.* **1916** I, 1018; vgl. a. KOSSEL, *H.* **68**, 170). — $C_4H_{12}N_2 + 2HCl$. Nadeln (aus Wasser). Schmilzt oberhalb 290°; leicht löslich in Wasser, unlöslich in Methanol (Y.; C.). — Phosphorwolframat. Weißes Krystallpulver (aus Wasser oder Alkohol). Sehr wenig löslich in Wasser, schwer in Alkohol und Methanol, sehr leicht in Aceton (DRUMMOND, *Biochem. J.* **12**, 15, 22). — $C_4H_{12}N_2 + 2HCl + 2AuCl_3 + 2H_2O$. Schmilzt unter Zersetzung bei 213—214° (ACKERMANN, *H.* **64**, 93). — $C_4H_{12}N_2 + 2HCl + PtCl_4$. Färbt sich bei 230° dunkel und ist bei 275° noch nicht geschmolzen (C.). Ziemlich schwer löslich in kaltem Wasser, unlöslich in Alkohol (Y.). — Pikrat. Hellgelbe Prismen. Wird bei 250° dunkelbraun, zersetzt sich bei 260°; ziemlich schwer löslich in kaltem Wasser (Y.).

Verbindung $(C_5H_{10}ON_2)_x$ („polymerer Tetramethylenharnstoff"). *B.* Bei längerem Erhitzen von Tetramethylendiamin mit CO_2 im Rohr auf 220° (E. FISCHER, *B.* **46**, 2504). — Farbloser, nicht deutlich krystalliner Niederschlag (aus konz. Salzsäure mit Wasser gefällt). Wird oberhalb 260° braun, oberhalb 320° schwarz. Unlöslich oder sehr wenig löslich in organischen Lösungsmitteln, Wasser, Alkalien und verd. Säuren; löslich in heißer konzentrierter Salzsäure. — Liefert beim Erhitzen mit konz. Salzsäure auf 150° im Rohr CO_2 und salzsaures Tetramethylendiamin.

1.4 - Bis - dimethylamino - butan, N.N.N'.N' - Tetramethyl - tetramethylendiamin $C_8H_{20}N_2 = (CH_3)_2N \cdot [CH_2]_4 \cdot N(CH_3)_2$ *(S. 265)*. *B.* Eine wäßr. Lösung von Tetramethylen-bis-trimethylammoniumhydroxyd wird mit H_2S gesättigt und das so erhaltene Sulfid bei 220° destilliert (CLARKE, *Soc.* **103**, 1700). — Kp_{762}: 168° (unkorr.). $D_4^{19,9}$: 0,8041. $n_\alpha^{19,9}$: 1,4316; $n_\gamma^{19,9}$: 1,4463. — Geschwindigkeit der Reaktion mit Bromessigsäureäthylester in Alkohol bei 0°: CL. — $C_8H_{20}N_2 + 2HCl + PtCl_4 + 2H_2O$. F: 238—239° (Zers.). — Pikrat. F: 197° (unkorr.).

N.N.N.N'.N'.N' - Hexamethyl - tetramethylen - bis - ammoniumhydroxyd, Tetramethylen - bis - trimethylammoniumhydroxyd $C_{10}H_{28}O_2N_2 = (CH_3)_3N(OH) \cdot [CH_2]_4 \cdot N(CH_3)_3 \cdot OH$ *(S. 265)*. Zerfällt beim Erwärmen in Trimethylamin, Erythren und Wasser (BAYER & Co., D. R. P. 231806; *C.* **1911** I, 852; *Frdl.* **10**, 1014).

[δ-Amino-butyl]-guanidin, δ-Guanidino-butylamin, Agmatin $C_5H_{14}N_4 = H_2N \cdot C(:NH) \cdot NH \cdot [CH_2]_4 \cdot NH_2$. *V.* Im Mutterkorn (Secale cornutum) (ENGELAND, KUTSCHER, *C.* **1910** II, 1394). In Pollen von Ambrosia artemisifolia L. (HEYL, *Am. Soc.* **41**, 670, 681). — *B.* Entsteht bei der Hydrolyse von Heringsmilch mit verd. Schwefelsäure (KOSSEL, *H.* **66**, 257). Bei längerer Einw. von Cyanamid auf Tetramethylendiamin in Wasser (Ko., *H.* **68**, 171) oder in Barytlösung (KISEL, Ж. **47**, 901; *C.* **1916** I, 1018) oder von Cyanamidsilber auf salzsaures Tetramethylendiamin in Wasser beim Durchleiten von CO_2 (Ko., *H.* **68**, 170). — Agmatin gibt bei Oxydation mit Calciumpermanganat Guanidin, γ-Guanidinobuttersäure und Bernsteinsäure (E., KU., *C.* **1910** II, 1762). — Physiologische Wirkung: E., KU., *C.* **1910** II, 1394; DALE, LEIDLAW, *C.* **1911** II, 1951. — Agmatin gibt in alkal. Lösung mit Diacetyl eine Rosafärbung (HARDEN, NORRIS, *J. Physiology* **42**, 333; *C.* **1911** II, 393). Ist fällbar durch Phosphorwolframsäure (Ko.). — Hydrochlorid. Krystalle. Sehr leicht löslich in Wasser (Ko.). — $C_5H_{14}N_4 + H_2SO_4$. Nadeln (aus verd. Methanol). F: 229° (unkorr.) (Ko.), 226° (unkorr.) (KI.). Ziemlich löslich in Wasser, sehr wenig in Alkohol (Ko.). — $C_5H_{14}N_4 + 2HCl + 2AuCl_3$. Gelbe Nadeln (aus Wasser) (Ko.). Zersetzt sich bei 220—223°

(He.). — Das Chloroplatinat ist in Wasser leicht löslich (Ko.). — Pikrat. F: 235—240° (He., *Am. Soc.* **41**, 681).

α.δ-Bis-[carbäthoxy-amino]-butan, N.N'-Dicarbäthoxy-tetramethylendiamin, Tetramethylendiurethan $C_{10}H_{20}O_4N_2 = C_2H_5 \cdot O_2C \cdot NH \cdot [CH_2]_4 \cdot NH \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Aus Adipinsäurediazid beim Erwärmen mit absol. Alkohol (Curtius, *J. pr.* [2] **91**, 10). — Nadeln (aus Ligroin). F: 85—86°. Unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol, Äther, Benzol und Chloroform.

Tetramethylendiguanidin oder **[δ-Amino-butyl]-diguanid** $C_6H_{16}N_6 = H_2N \cdot C(:NH) \cdot NH \cdot [CH_2]_4 \cdot NH \cdot C(:NH) \cdot NH_2$ oder $H_2N \cdot C(:NH) \cdot NH \cdot C(:NH) \cdot NH \cdot [CH_2]_4 \cdot NH_2$. *B.* Entsteht neben Agmatin bei wochenlanger Einw. von Cyanamid auf salzsaures Tetramethylendiamin in Wasser bei Gegenwart von $Ba(OH)_2$ (Kisel, Ж. **47**, 901; *C.* **1916** I, 1018). — Wird durch Phosphorwolframsäure gefällt. — Hydrochlorid. Prismen (aus Wasser durch Alkohol und Äther gefällt). Leicht löslich in Wasser. — $C_6H_{16}N_6 + H_2SO_4$. Nadeln (aus verd. Schwefelsäure). F: 291° (Zers.). — Carbonat. Prismen (aus Wasser + Alkohol + Äther). Ziemlich schwer löslich in Wasser, unlöslich in organischen Flüssigkeiten. — $C_6H_{16}N_6 + 2HCl + 2AuCl_3$. Gelbe Nadeln (aus Wasser). F: 172,5° (unkorr.). Ziemlich schwer löslich in Wasser. — $C_6H_{16}N_6 + 2HCl + PtCl_4$. Orangefarbige Krystalle (aus Wasser). F: 224° (Zers.). — Pikrat $C_6H_{16}N_6 + 2C_6H_3O_7N_3$. F: 253—254° (unkorr.; Zers.). — Pikrolonat. F: 278° bis 279° (unkorr.; Zers.).

3. ***1.3-Diamino-2-methyl-propan*** $C_4H_{12}N_2 = H_2N \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2 \cdot NH_2$. *B.* Durch Reduktion von 4-Oxy-2-äthylthio-5-methyl-pyrimidin mit Natrium in Alkohol (Johnson, Joyce, *Am. Soc.* **38**, 1858). — $C_4H_{12}N_2 + 2HCl$. Nadeln (aus absol. Alkohol). F: 196°. 70 cm³ siedenden absoluten Alkohols lösen ca. 1 g.

5. Diamine $C_5H_{14}N_2$.

1. ***1.5-Diamino-pentan, Pentamethylendiamin, Cadaverin*** $C_5H_{14}N_2 = H_2N \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot NH_2$ *(S. 266)*. *V.* und *B.* Bildet sich bei der Autolyse von Champignons (Agaricus campestris) (Winterstein, Reuter, Korolew, *L. V. St.* **79/80**, 559). Bei der Fäulnis von Sojabohnen (Yoshimura, *Bio. Z.* **28**, 20). Findet sich im Cheddarkäse (Nierenstein, *C.* **1911** I, 1235). Kommt im Pankreas von Rindvieh nicht vor (Ssemenowitsch, Ж. **49**, 608; *C.* **1923** III, 632). Das Hydrochlorid entsteht aus Pentamethylendiurethan beim Erwärmen mit starker Salzsäure im Rohr auf 100° (Curtius, *J. pr.* [2] **91**, 20). — D_4^{25}: 0,873; Viscosität bei 25°: 0,02350 g/cm sec (Dunstan, Hilditch, Thole, *Soc.* **103**, 138). — Gibt in wäßr. Lösung mit einem Überschuß von Cyanamid bei Zimmertemperatur Pentamethylendiguanidin bezw. [ε-Amino-n-amyl]-diguanid (Ripke, *H.* **72**, 484). — Physiologische Wirkung: Barger, Dale, *C.* **1911** I, 28.

$C_5H_{14}N_2 + 2HCl$. Nadeln (aus Wasser). F: 225—230°. Löslich in Methanol (Yoshimura, *Bio. Z.* **28**, 20). Adsorption in wäßr. Lösung durch Fasertonerde, Bolus und Blutkohle: Freundlich, Poser, *C.* **1915** I, 778. — $C_5H_{14}N_2 + 2HCl + 2AuCl_3$. F: 184° (Ackermann, *H.* **64**, 93). — Phosphorwolframat. Weißes Krystallpulver (aus Wasser oder Alkohol). Fast unlöslich in Wasser, schwer löslich in Methanol und Alkohol, leicht in Aceton (Drummond, *Biochem. J.* **12**, 15, 22). — $C_5H_{14}N_2 + 2HCl + PtCl_4$. F: 218° (Winterstein, Reuter, Korolew, *L. V. St.* **79/80**, 559), 230—235° (unkorr.; Zers.) (Y.). Schwer löslich in kaltem Wasser (Y.). — Pikrat $C_5H_{14}N_2 + 2C_6H_3O_7N_3$. F: 225—230° (Y.).

1-Amino-5-dimethylamino-pentan, N.N-Dimethyl-pentamethylendiamin $C_7H_{18}N_2 = (CH_3)_2N \cdot [CH_2]_5 \cdot NH_2$. *B.* Aus Trimethyl-[ε-amino-n-amyl]-ammoniumhydroxyd bei der Destillation (v. Braun, *A.* **382**, 44). Aus N.N-Dimethyl-N'-benzoyl-pentamethylendiamin durch Erhitzen mit konz. Salzsäure auf 150° (v. Br., *B.* **43**, 2872). — Kp_{768}: 184—185°. — Chloraurat. Gelbe Säulen. F: 168°.

1.5-Bis-dimethylamino-pentan, N.N.N'.N'-Tetramethyl-pentamethylendiamin $C_9H_{22}N_2 = (CH_3)_2N \cdot [CH_2]_5 \cdot N(CH_3)_2$. *B.* Aus Pentamethylen-bis-trimethylammoniumhydroxyd bei der Destillation (v. Braun, *A.* **386**, 291). 1.5-Dichlor-pentan wird mit 2 Mol Trimethylamin in Alkohol auf 100° erhitzt und das so gewonnene quaternäre Chlorid mit feuchtem Ag_2O in das Hydroxyd übergeführt; die wäßr. Lösung des Hydroxyds wird mit H_2S gesättigt und das entstandene Sulfid destilliert (Clarke, *Soc.* **103**, 1701). — Farblose Flüssigkeit. Kp_{766}: 190—191° (Cl.); Kp: 193—194° (v. Br.). $D_4^{19,3}$: 0,8033; $n_\alpha^{19,3}$: 1,4327; $n_\gamma^{19,3}$: 1,4475 (Cl.). Mit Wasser nicht mischbar (v. Br.); mit Wasser unbegrenzt mischbar (Cl.). — Geschwindigkeit der Reaktion mit Bromessigsäureäthylester in Alkohol bei 0°: Cl. — $C_9H_{22}N_2 + 2HCl + PtCl_4$. Rotgelbes Krystallpulver. F: 218° (Zers.) (v. Br.), 250° (Zers.) (Cl.). — Pikrat $C_9H_{22}N_2 + 2C_6H_3O_7N_3$. F: 149° (v. Br.; Cl.).

Trimethyl-[ε-amino-n-amyl]-ammoniumhydroxyd $C_8H_{22}ON_2 = H_2N \cdot [CH_2]_5 \cdot N(CH_3)_3 \cdot OH$. *B.* Das Chlorid entsteht bei längerem Erhitzen von Trimethyl-[ε-benz-

amino-n-amyl]-ammoniumchlorid mit rauchender Salzsäure auf 150—160° (v. BRAUN, *A.* **382**, 41). — Die freie Base ist eine zähe, fast farblose Masse, die bei der Destillation in N.N-Dimethyl-pentamethylendiamin, 5-Amino-penten-(1), Trimethylamin, Methanol und Wasser zerfällt. — $C_8H_{21}N_2\cdot Cl + HCl$. Hygroskopische Krystalle. Schwer löslich in kaltem Alkohol. — $C_8H_{21}N_2\cdot Cl + HCl + PtCl_4$. Rote Krystalle. F: 218°.

Pentamethylen-bis-trimethylammoniumhydroxyd $C_{11}H_{30}O_2N_2 = (CH_3)_3N(OH)\cdot[CH_2]_5\cdot N(CH_3)_3\cdot OH$. *B.* Das Dijodid entsteht aus 1.5-Dijod-pentan und Trimethylamin (v. BRAUN, *A.* **382**, 38). Analog entsteht aus 1.5-Dibrom-pentan das Dibromid (HARRIES, DÜVEL, *A.* **410**, 56). — Die freie Base liefert bei der Destillation Trimethylamin, Piperylen, N.N.N'.N'-Tetramethyl-pentamethylendiamin und eine kleine Menge 5-Dimethylamino-penten-(1) (v. BRAUN, *A.* **386**, 290; vgl. H., D.). — $C_{11}H_{28}N_2Br_2$. Stäbchen (aus Alkohol). Schmilzt nicht unterhalb 300° (H., D.). Löslich in Alkohol, Methanol und Wasser; unlöslich in Äther, Ligroin und Benzol. Geht beim Umkrystallisieren aus Alkohol teilweise in Trimethyl-[β-allyl-äthyl]-ammoniumbromid über (H., D.). — $C_{11}H_{28}N_2I_2$. F: 268—273° (Zers.) (v. BR.).

1-Amino-5-diäthylamino-pentan, N.N-Diäthyl-pentamethylendiamin $C_9H_{22}N_2 = H_2N\cdot[CH_2]_5\cdot N(C_2H_5)_2$. *B.* Aus N.N-Diäthyl-N'-benzoyl-pentamethylendiamin beim Erhitzen mit konz. Salzsäure auf 150° im Rohr (v. BRAUN, *B.* **43**, 2873). — Kp_{10}: 87—88°. — $C_9H_{22}N_2 + 2HCl + PtCl_4$. Rote Nadeln. F: 215° (Zers.). — Pikrat. F: 110°.

1-Amino-5-diisobutylamino-pentan, N.N-Diisobutyl-pentamethylendiamin $C_{13}H_{30}N_2 = H_2N\cdot[CH_2]_5\cdot N[CH_2\cdot CH(CH_3)_2]_2$. *B.* Aus N.N-Diisobutyl-N'-benzoyl-pentamethylendiamin beim Erhitzen mit konz. Salzsäure auf 150° im Rohr (v. BRAUN, *B.* **43**, 2874). — Kp_{11}: 126—127°. — $C_{13}H_{30}N_2 + 2HCl + PtCl_4$. Rote Nadeln. F: 212°.

α.ε-Bis-[carbäthoxy-amino]-pentan, N.N'-Dicarbäthoxy-pentamethylendiamin, Pentamethylendiurethan $C_{11}H_{22}O_4N_2 = C_2H_5\cdot O_2C\cdot NH\cdot[CH_2]_5\cdot NH\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus Pimelinsäurediazid beim Kochen mit absol. Alkohol (CURTIUS, *J. pr.* [2] **91**, 20). — Krystalle (aus Ligroin). F: 71°. Schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol.

Pentamethylendiguanidin oder **[ε-Amino-n-amyl]-diguanid** $C_7H_{18}N_6 = H_2N\cdot C(:NH)\cdot NH\cdot[CH_2]_5\cdot NH\cdot C(:NH)\cdot NH_2$ oder $H_2N\cdot C(:NH)\cdot NH\cdot C(:NH)\cdot NH\cdot[CH_2]_5\cdot NH_2$. *B.* Bei tagelanger Einw. von Cyanamid auf Pentamethylendiamin in Wasser bei Zimmertemperatur (RIPKE, *H.* **72**, 484). — $C_7H_{18}N_6 + 2HCl + 2AuCl_3$. Krystalle. F: 161° (unkorr.).

Pentamethylendiisocyanat $C_7H_{10}O_2N_2 = OC:N\cdot[CH_2]_5\cdot N:CO$. *B.* Man setzt 1.5-Dijod-pentan in Äther mit Silbercyanat um (v. BRAUN, DEUTSCH, *B.* **45**, 2199). — Flüssigkeit, welche sich schnell beim Aufbewahren, noch schneller beim Erwärmen zu einer festen, amorphen, in organischen Lösungsmitteln unlöslichen Verbindung $(C_7H_{10}O_2N_2)_x$ polymerisiert. Die frisch dargestellte Verbindung reagiert mit Alkoholen und Phenolen unter Bildung von Urethanen; mit Aminen entstehen Harnstoffe.

Dimethyl-bis-[ε-amino-n-amyl]-ammoniumhydroxyd $C_{12}H_{31}ON_3 = H_2N\cdot[CH_2]_5\cdot N(CH_3)_2(OH)\cdot[CH_2]_5\cdot NH_2$. *B.* Das salzsaure Chlorid entsteht, wenn man Dimethyl-bis-[ε-benzamino-n-amyl]-ammoniumjodid mit AgCl umsetzt und das erhaltene Chlorid mit heißer Salzsäure verseift; analog entsteht das jodwasserstoffsaure Jodid beim Erhitzen des genannten Ammoniumjodids mit rauchender Jodwasserstoffsäure auf 160° (v. BRAUN, *B.* **43**, 2877). — $C_{12}H_{30}N_3\cdot Cl + 2HCl$. F: 240°. Fast unlöslich in kaltem Alkohol. — $C_{12}H_{30}N_3\cdot I + 2HI$. Krystalle. F: 210°. Sehr wenig löslich in Alkohol. — $2C_{12}H_{30}N_3\cdot Cl + 4HCl + 3PtCl_4$. F: 221°. Leicht löslich in heißem Wasser.

Tris-hydroxymethylat des Methyl-bis-[ε-dimethylamino-n-amyl]-amins $C_{18}H_{47}O_3N_3 = (CH_3)_3N(OH)\cdot[CH_2]_5\cdot N(CH_3)_2(OH)\cdot[CH_2]_5\cdot N(CH_3)_3\cdot OH$. *B.* Das Trijodid entsteht aus dem Dihydrojodid des Dimethyl-bis-[ε-amino-n-amyl]-ammoniumjodids durch erschöpfende Methylierung (v. BRAUN, *B.* **43**, 2877). — $C_{18}H_{44}N_3I_3$. Schmilzt nicht bis 300°. Schwer löslich in kaltem Alkohol. — $2C_{18}H_{44}N_3Cl_3 + 3PtCl_4$. Rote Nadeln. Wird von 250° ab dunkel und schmilzt bei 260°. Leicht löslich in Wasser.

2. ***1.4-Diamino-2-methyl-butan, β-Methyl-tetramethylendiamin*** $C_5H_{14}N_2 = H_2N\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot NH_2$. Inaktive Form *(S. 268)*. *B.* Aus β-Methyl-adipinsäurediamid durch Einw. von Brom und wäßr. Natronlauge bei 70—80° (BAYER & Co., D.R.P. 216808; *C.* **1910** I, 311; *Frdl.* **9**, 1101).

6. Diamine $C_6H_{16}N_2$.

1. ***1.6-Diamino-hexan, Hexamethylendiamin*** $C_6H_{16}N_2 = H_2N\cdot[CH_2]_6\cdot NH_2$.

1.6-Bis-methylamino-hexan, N.N'-Dimethyl-hexamethylendiamin $C_8H_{20}N_2 = CH_3\cdot NH\cdot[CH_2]_6\cdot NH\cdot CH_3$. *B.* In geringer Menge aus 1.6-Dijod-hexan und Methylamin in stark verd. Alkohol (v. BRAUN, *B.* **43**, 2857). — Basisch riechende Flüssigkeit. Kp_9: 85—90°. Leicht löslich in Wasser. — Pikrat. F: 137°.

1.6-Bis-dimethylamino-hexan, N.N.N'.N'-Tetramethyl-hexamethylendiamin $C_{10}H_{24}N_2 = (CH_3)_2N\cdot[CH_2]_6\cdot N(CH_3)_2$. *B.* Aus 1.6-Dijod-hexan und Dimethylamin in stark verd. Alkohol (v. BRAUN, *B.* **43**, 2861). Eine wäßr. Lösung von Hexamethylen-bis-trimethylammoniumhydroxyd wird mit H_2S gesättigt und das hierbei entstandene Sulfid durch Destillation gespalten (CLARKE, *Soc.* **103**, 1701). — Flüssigkeit. Kp_{765}: 209—210° (CL.); Kp_{20}: 103° (v. BR.). $D_4^{14,5}$: 0,8064; $n_\alpha^{14,5}$: 1,4366; $n_\gamma^{14,5}$: 1,4512 (CL.). Mit Wasser unbegrenzt mischbar (CL.). — Geschwindigkeit der Reaktion mit Bromessigsäureäthylester in Alkohol bei 0°: CL. — Pikrat $C_{10}H_{24}N_2 + 2C_6H_3O_7N_3$. F: 162° (v. BR.), 160° (CL.).

Hexamethylen-bis-trimethylammoniumhydroxyd $C_{12}H_{32}O_2N_2 = (CH_3)_3N(OH)\cdot[CH_2]_6\cdot N(CH_3)_3\cdot OH$. — $C_{12}H_{30}N_2I_2$. Schmilzt nicht bis 270°. Sehr wenig löslich in heißem Alkohol (v. BRAUN, *B.* **43**, 2861).

7. Diamine $C_7H_{18}N_2$.

1. ***1.7-Diamino-heptan, Heptamethylendiamin*** $C_7H_{18}N_2 = H_2N\cdot[CH_2]_7\cdot NH_2$.

1.7-Bis-dimethylamino-heptan, N.N.N'.N'-Tetramethyl-heptamethylendiamin $C_{11}H_{26}N_2 = (CH_3)_2N\cdot[CH_2]_7\cdot N(CH_3)_2$. *B.* Aus Heptamethylen-bis-trimethylammoniumhydroxyd bei der Destillation (v. BRAUN, *A.* **386**, 288). Eine wäßr. Lösung von Heptamethylen-bis-trimethylammoniumhydroxyd wird mit H_2S gesättigt und das hierbei entstandene Sulfid durch Destillation gespalten (CLARKE, *Soc.* **103**, 1701). — Flüssigkeit. Kp_{760}: 228—230° (korr.) (CL.); Kp: 225—230° (geringe Zersetzung) (v. BR.). $D_4^{13,4}$: 0,8177; $n_\alpha^{13,4}$: 1,4407; $n_\gamma^{17,4}$: 1,4553 (CL.). Unbegrenzt mit Wasser mischbar (CL.), nicht mit Wasser mischbar (v. BR.). — Geschwindigkeit der Reaktion mit Bromessigsäureäthylester in Alkohol bei 0°: CL. — Pikrat $C_{11}H_{26}N_2 + 2C_6H_3O_7N_3$. F: 120° (CL.), 136° (v. BR.).

Heptamethylen-bis-trimethylammoniumhydroxyd $C_{13}H_{34}O_2N_2 = (CH_3)_3N(OH)\cdot[CH_2]_7\cdot N(CH_3)_3\cdot OH$. *B.* Das Bromid entsteht aus 1.7-Dibrom-heptan und Trimethylamin in Alkohol (v. BRAUN, *A.* **386**, 285). — Die freie Base bildet eine feste Masse, die bei der Destillation 7-Dimethylamino-hepten-(1) und 1.7-Bis-dimethylamino-heptan liefert. — $C_{13}H_{32}N_2Br_2$. Blättchen. F: 245°. Leicht löslich in heißem Alkohol. — $C_{13}H_{32}N_2I_2$. Krystallpulver (aus Alkohol). F: 242°. Schwer löslich in heißem Alkohol.

2. ***1-Amino-3-aminomethyl-hexan, β-Propyl-putrescin*** $C_7H_{18}N_2 = CH_3\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH(CH_2\cdot NH_2)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot NH_2$. *B.* Durch Verseifung von β-Propyl-N.N'-diphthalyl-tetramethylendiamin mit rauchender Salzsäure bei 180° im Rohr (LONGINOW, Ж. **46**, 1095; *C.* **1915** I, 982). — $C_7H_{18}N_2 + 2HCl$. Krystalle (aus Alkohol + Äther). F: 247—248°. Hygroskopisch.

8. 1.10-Diamino-decan, Dekamethylendiamin $C_{10}H_{24}N_2 = H_2N\cdot[CH_2]_{10}\cdot NH_2$.

1.10-Bis-dimethylamino-decan, N.N.N'.N'-Tetramethyl-dekamethylendiamin $C_{14}H_{32}N_2 = (CH_3)_2N\cdot[CH_2]_{10}\cdot N(CH_3)_2$. *B.* Aus Dekamethylen-bis-trimethylammoniumhydroxyd bei der Destillation (v. BRAUN, *A.* **386**, 280). — Flüssigkeit. Kp_{17}: 157—158°. Unlöslich in Wasser. — $C_{14}H_{32}N_2 + 2HCl + PtCl_4$. Rote Krystalle (aus Wasser). F: 189° (Zers.). Leicht löslich in heißem Wasser. — Pikrat $C_{14}H_{32}N_2 + 2C_6H_3O_7N_3$. F: 139—140°.

Dekamethylen-bis-trimethylammoniumhydroxyd $C_{16}H_{40}O_2N_2 = (CH_3)_3N(OH)\cdot[CH_2]_{10}\cdot N(CH_3)_3\cdot OH$. *B.* Das Jodid entsteht aus 1.10-Dijod-decan und Trimethylamin in Alkohol (v. BRAUN, *A.* **386**, 278). — Die freie Base bildet eine sirupöse Masse, die bei der Destillation 10-Dimethylamino-decen-(1) und N.N.N'.N'-Tetramethyl-dekamethylendiamin liefert. — $C_{16}H_{38}N_2I_2$. Blättchen. Sintert bei 228°; F: 231°. Sehr wenig löslich in kaltem Alkohol, ziemlich schwer in kaltem Wasser.

9. 1.11-Diamino-undecan, Undekamethylendiamin $C_{11}H_{26}N_2 = H_2N\cdot[CH_2]_{11}\cdot NH_2$.

B. Aus Nonan-dicarbonsäure-(1.9)-dinitril durch Reduktion mit Natrium und Alkohol (v. BRAUN, DANZIGER, *B.* **45**, 1975). — Weiße Masse. F: 58°. Zieht aus der Luft sehr rasch Wasser und CO_2 an. — $C_{11}H_{26}N_2 + 2HCl$. Krystalle (aus Alkohol). F: 254—255°. — $C_{11}H_{26}N_2 + 2HCl + PtCl_4$. Orangegelb. Beginnt bei 200° sich zu schwärzen, zersetzt sich bei 221°. Sehr wenig löslich in Wasser.

2. Diamine $C_nH_{2n+2}N_2$.

1.4-Diamino-buten-(2) $C_4H_{10}N_2 = H_2N\cdot CH_2\cdot CH:CH\cdot CH_2\cdot NH_2$.

1.4-Bis-dimethylamino-buten-(2), α.δ-Bis-dimethylamino-β-butylen $C_8H_{18}N_2 = (CH_3)_2N\cdot CH_2\cdot CH:CH\cdot CH_2\cdot N(CH_3)_2$ *(S. 273)*. Die Angaben von WILLSTÄTTER, v. SCHMÄDEL

(*B.* **38**, 1997) beziehen sich auf eine nicht ganz reine Verbindung (WILLSTÄTTER, WIRTH, *B.* **46**, 537 Anm.). — Narkotisch riechendes Öl. Kp_{722}: 171—172°; Kp_{17}: 65—65,5°. D_4^0: 0,8198. Löslich in Wasser (W., W., *B.* **46**, 537). — Chloraurat. Nadeln (aus Wasser). F: 201° (Zers.). Schwer löslich in Wasser. — Chloroplatinat. Prismen mit 2 Mol H_2O (aus Wasser). F: 227—228°. — Pikrat. F: 222—223°.

Bis-hydroxymethylat des 1.4-Bis-dimethylamino-butens-(2) $C_{10}H_{26}O_2N_2$ = $HO\cdot N(CH_3)_3\cdot CH_2\cdot CH:CH\cdot CH_2\cdot N(CH_3)_3\cdot OH$. Geht beim Erhitzen auf 100—120° unter 13 mm Druck in Vinylacetylen über (WILLSTÄTTER, WIRTH, *B.* **46**, 538). — $C_{10}H_{24}N_2I_2$. Prismen (aus Alkohol). Wird bei 270° dunkel und zersetzt sich bei weiterem Erhitzen. Leicht löslich in Wasser, sehr wenig in Alkohol, unlöslich in Chloroform.

C. Oxy-amine.

1. Aminoderivate der Monooxy-Verbindungen.

Aminoderivate der Monooxy-Verbindungen $C_nH_{2n+2}O$.

1. Aminoderivate des Äthanols $C_2H_6O = C_2H_5\cdot OH$.

2-Amino-äthanol-(1), β-Amino-äthylalkohol, β-Oxy-äthylamin, Colamin („Äthanolamin") $C_2H_7ON = H_2N\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot OH$ *(S. 274)*. *B.* β-Amino-äthylalkohol entsteht bei der Hydrolyse von Phosphatiden (Lecithinen und Kephalinen) aus Maiskeimen (WINTERSTEIN, WÜNSCHE, *H.* **95**, 321), aus Haferkörnern, Erbsen und Bohnen (TRIER, *H.* **86**, 23, 161, 410), aus Eigelb (TR., *H.* **76**, 496; **86**, 145; EPPLER, *H.* **87**, 236; vgl. a. LEVENE, WEST, *J. biol. Chem.* **33**, 116), aus dem Gehirn von Menschen (BAUMANN, *Bio. Z.* **54**, 32), Rindern und Schafen (RENALL, *Bio. Z.* **55**, 299; DARRAH, MAC ARTHUR, *Am. Soc.* **38**, 922), aus der Herzmuskulatur von Rindern (MAC ARTHUR, NORBURY, KARR, *Am. Soc.* **39**, 774) und den Nebennieren von Rindern (WAGNER, *Bio. Z.* **64**, 78). Aus Serin durch Fäulnis unter Luftabschluß (NORD, *Bio. Z.* **95**, 281).

Durch Einw. von H_2O_2 auf Aminoäthylalkohol in Gegenwart von $FeSO_4$ in schwefelsaurer Lösung und Erhitzen der Reaktionslösung mit Phenylhydrazinacetat entstehen geringe Mengen Glyoxalosazon (SUTO, *Bio. Z.* **71**, 172). Aminoäthylalkohol liefert beim Erhitzen mit rauchender Bromwasserstoffsäure auf 170° β-Brom-äthylamin (GABRIEL, *B.* **50**, 826). Aminoäthylalkohol geht bei der Einw. von salpetriger Säure unter Entwicklung von 1 Mol N_2 (TRIER, *H.* **85**, 384) in Acetaldehyd über (NEUBERG, REWALD, *Bio. Z.* **67**, 132). Liefert mit rauchender Schwefelsäure [β-Amino-äthyl]-schwefelsäure (FRÄNKEL, CORNELIUS, *B.* **51**, 1660). Gibt beim Kochen mit Methyljodid und Natronlauge β-Dimethylamino-äthylalkohol (F., C.); bei abwechselnder Behandlung mit Methyljodid und methylalkoholischer Kalilauge bei Zimmertemperatur entsteht Cholin (TR., *H.* **80**, 410). Einw. von Dimethylsulfat liefert [β-Amino-äthyl]-schwefelsäure (F., C.). Bei der Einw. von Phosgen auf Aminoäthylalkohol in Chloroform in Gegenwart von Bleicarbonat entsteht Oxazolidon-(2) (vgl. S. 8 Anm. 1) (F., C.). — Aminoäthylalkohol gibt in sehr verd. Lösung die Jodoformreaktion (F., C., *B.* **51**, 1656). Gibt in wäßr. Lösung mit $NaNO_2$ und einer 2%igen alkoholisch-salzsauren Lösung von p-Dimethylamino-benzaldehyd eine gelbe Färbung, die beim Erwärmen oder bei Zusatz von Ammoniak oder Kalilauge bestehen bleibt (F., C.). Wird durch Phosphorwolframsäure nur unvollständig gefällt (TRIER, *H.* **85**, 386). Geringe Mengen Aminoäthylalkohol lassen sich neben Cholin durch die Stickstoffentwicklung bei der Reaktion mit salpetriger Säure nachweisen (TR., *H.* **85**, 385). Aminoäthylalkohol läßt sich von Cholin folgendermaßen trennen: eine konzentrierte wäßrige Lösung der Hydrochloride wird mit CaO im Überschuß versetzt; Cholinchlorid bleibt dabei unverändert; der in Freiheit gesetzte Aminoäthylalkohol wird mit Äther oder Aceton extrahiert und als Pikrolonat oder Chloraurat isoliert (THIERFELDER, SCHULZE, *H.* **96**, 296; LEVENE, INGVALDSEN, *J. biol. Chem.* **43**, 355). Aminoäthylalkohol wirkt störend bei der Methoxyl-Bestimmung nach ZEISEL (TRIER, *H.* **85**, 383).

$C_2H_7ON + HCl + AuCl_3$. Krystallographisches: GRUBENMANN, *H.* **73**, 385. — Phosphorwolframat. Rhomboederförmige Krystalle (aus Wasser oder Alkohol). Sehr leicht löslich in Wasser, Alkohol, Methanol und Aceton (DRUMMOND, *Biochem. J.* **12**, 19, 22). — Pikrolonat $C_2H_7ON + C_{10}H_8O_5N_4$. Schmilzt rasch erhitzt bei ca. 125° (Zers.) (KNORR, *B.* **30**, 914; THIERFELDER, SCHULZE, *H.* **96**, 302; DARRAH, MAC ARTHUR, *Am. Soc.* **38**, 924).

[β-Amino-äthyl]-schwefelsäure $C_2H_7O_4NS = H_2N\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot O\cdot SO_3H$ *(S. 276)*. *B.* Aus β-Amino-äthylalkohol durch Einw. von rauchender Schwefelsäure oder von Dimethylsulfat (FRÄNKEL, CORNELIUS, *B.* **51**, 1660). — F: 230°.

β-Dimethylamino-äthylalkohol, Dimethyl-[β-oxy-äthyl]-amin $C_4H_{11}ON = (CH_3)_2N\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot OH$ *(S. 276)*. *B.* Aus β-Amino-äthylalkohol durch Kochen mit Methyljodid und Natronlauge (FRÄNKEL, CORNELIUS, *B.* **51**, 1660). Bei der elektrolytischen Reduktion von Dimethyl-[β-oxy-äthyl]-phenyl-ammoniumjodid (Syst. No. 1602) in wäßr. Lösung an Blei-Elektroden (EMMERT, *B.* **45**, 431). — $C_4H_{11}ON + HCl + AuCl_3$. F: 189—190° (F., C.).

Methyl-[β-dimethylamino-äthyl]-äther, Dimethyl-[β-methoxy-äthyl]-amin $C_5H_{13}ON = (CH_3)_2N\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot O\cdot CH_3$. *B.* Aus Methyl-[β-jod-äthyl]-äther und alkoh. Dimethylaminlösung auf dem Wasserbad (CLARKE, *Soc.* **101**, 1808). — Stark ammoniakalisch riechende Flüssigkeit. Kp_{757}: 101°. D_4^{15}: 0,8139; D_4^{30}: 0,8099. n_α^{20}: 1,39815; n_γ^{20}: 1,41088 (C., Priv.-Mitt.). — Geschwindigkeit der Reaktion mit Bromessigsäureäthylester: C., *Soc.* **103**, 1695.

Trimethyl-[β-oxy-äthyl]-ammoniumhydroxyd, Cholin $C_5H_{15}O_2N = (CH_3)_3N(OH)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot OH$ *(S. 277)*.

Vorkommen.

V. Cholin ist im Pflanzenreich allgemein verbreitet (M. GUGGENHEIM, Die biogenen Amine, 2. Aufl. [Berlin 1924], S. 63; vgl. a. SCHULZE, TRIER, *H.* **81**, 53). Freies Cholin wurde nachgewiesen: In den Pilzen Lactarius scrobiculatus Scop. (ZELLNER, *M.* **36**, 614), Lenzites sepiaria, Panus stypticus Bull., Exidia auricula Judae (Z., *M.* **38**, 319), Scleroderma vulgare Fr., Polysaccum crassipes DC. (Z., *M.* **39**, 607, 609) und Cortinellus shiitake P. Henn. (YOSHIMURA, KANAI, *H.* **86**, 181). In der Reiskleie (FUNK, *C.* **1912** I, 1239; DRUMMOND, FUNK, *Biochem. J.* **8**, 602; Yo., *H.* **88**, 342). In Haferkörnern (TRIER, *H.* **85**, 379). In Bambusschößlingen (TOTANI, *H.* **70**, 388). In den Knollen von Gloriosa superba (CLEWER, GREEN, TUTIN, *Soc.* **107**, 841). In Urginea maritima (BUSCHMANN, *Ar.* **257**, 82). In jungen Blättern von Morus alba (Yo., *H.* **88**, 344). In Caltha palustris (POULSSON, *Ar. Pth.* **80**, 178). In den Blättern von Adonis vernalis (HEYL, HART, SCHMIDT, *Am. Soc.* **40**, 446). In Brassica napus var. napobrassica (Kohlrüben) (SCHULZE, TRIER, *H.* **81**, 54). In den Samen von Vicia sativa (SCHU., *L. V. St.* **73**, 51). In Pisum sativum (Erbse), und zwar in den Samen, Samenhülsen und jungen Pflanzen (SCHU., *L. V. St.* **73**, 51; *H.* **71**, 42; SCHU., WINTERSTEIN, *H.* **65**, 446, 454). In den Samen von Soja hispida (Sojabohnen) (SCHU., *L. V. St.* **73**, 51). In den Blättern von Citrus aurantium (SCHU., TR., *H.* **67**, 72). In den Schößlingen von Aralia cordata (MIYAKE, *J. biol. Chem.* **21**, 661). In Möhren (Daucus carota) und in Sellerieknollen (Apium graveolens) (SCHU., TR., *H.* **81**, 56). In Ajuga reptans L., Rosmarinus officinalis, Glechoma hederacea L. und Galeopsis grandiflora Lam. (Yo., TR., *H.* **77**, 297). In den Knollen von Stachys affinis und St. silvatica (SCHU., TR., *H.* **67**, 63; **81**, 57). In Sesamölkuchen (von Sesamum indicum) (SCHU., TR., *H.* **81**, 58). In Kürbissamen (SCHU., *L. V. St.* **73**, 51). In den Blüten von Helianthus annuus (BUSCHMANN, *Ar.* **249**, 4). In den Knollen von Helianthus tuberosus (Topinambur) (SCHU., TR., *H.* **81**, 55). In den Knollen von Dahlia variabilis (SCHU., TR., *H.* **81**, 56). In den Blüten von Anthemis nobilis (POWER, BROWNING, *Soc.* **105**, 1837). In den Blüten von Chrysanthemum cinerariifolium Bocc. (Yo., TR., *H.* **77**, 295), in den Blüten und Blättern von Chr. sinense Sabini und in Chr. coronarium L. (Yo., *H.* **88**, 336, 338). In Artemisia vulgaris L. var. indica max. (Yo., *H.* **88**, 344). In den Wurzeln von Cichoryum intybus (SCHU., TR., *H.* **81**, 55). In der Wurzel von Taraxacum officinale (Po., BR., *Soc.* **101**, 2419). In Scorzonera hispanica (Schwarzwurzeln) (SCHU., TR., *H.* **81**, 55).

Literatur über das Vorkommen von Cholin im tierischen Organismus: P. TRENDELENBURG in A. HEFFTER, Handbuch der experimentellen Pharmakologie, Bd. I [Berlin 1923], S. 580; O. FÜRTH, Lehrbuch der physiol. und pathol. Chemie, Bd. I [Leipzig 1928], S. 112; M. GUGGENHEIM, Die biogenen Amine, 2. Aufl. [Berlin 1924], S. 65. Cholin-Gehalt verschiedener tierischer Organe: KINOSHITA, *Pflügers Arch. Physiol.* **132**, 624; *C.* **1910** II, 235; HUNT, *C.* **1916** I, 79. Im frischen Ochsengehirn (GULEWITSCH, *H.* **27**, 50) findet sich Cholin nicht in freiem Zustande (KAUFFMANN, *H.* **74**, 175). Über das Vorkommen in der Cerebrospinalflüssigkeit vgl. KAUFFMANN, *H.* **66**, 343; GUGGENHEIM, LÖFFLER, *Bio. Z.* **74**, 208; HUNT. Cholin wurde nachgewiesen: Im wäßr. Extrakt der Ochsenleber (SMORODINZEW, *H.* **80**, 221). Im wäßr. Rindermilzextrakt (BERLIN, *Z. Biol.* **68**, 380). In Nebennieren und Schilddrüsen (LOHMANN, *Z. Biol.* **56**, 1). In der Serosa des Dünndarms von Kaninchen und Katzen (LE HEUX, *C.* **1919** I, 564). Im menschlichen Blutserum (GUGG., LÖ., *Bio. Z.* **74**, 211). Im Stierhoden (TOTANI, *H.* **68**, 86; LOH.). Im Heringsrogen (YOSHIMURA, *H.* **86**, 175). Im menschlichen Harn (GUGG., LÖ.). Über Vorkommen im Speichel des Pferdes vgl. HOUDAS, *C. r.* **156**, 824.

Bildung und Darstellung.

B. Aus β-Amino-äthylalkohol durch Einw. von Methyljodid und methylalkoholischer Kalilauge (TRIER, *H.* **80**, 410). Zur Bildung durch Kochen von Trimethyl-[β-brom-äthyl]-ammoniumbromid mit $AgNO_3$-Lösung (BODE, *A.* **267**, 272) vgl. HOFMANN, HÖBOLD, *B.* **44**, 1769. Cholin entsteht bei der sauren oder alkal. Hydrolyse der Lecithine (Syst. No. 4807a) aus Maiskeimen (WINTERSTEIN, WÜNSCHE, *H.* **95**, 321), aus den Samen von Avena sativa (SCHULZE, PFENNINGER, *H.* **71**, 180), von Lupinus albus L. (NJEGOVAN, *H.* **76**, 16), von Vicia sativa, Pisum sativum und Phaseolus vulgaris (SCH., PF., *H.* **71**, 176; T., *H.* **86**, 410), aus der Wurzel von Althaea officinalis (v. FRIEDRICHS, *Ar.* **257**, 294) und aus dem Gehirn von Rindern und Schafen (DARRAH, MAC ARTHUR, *Am. Soc.* **38**, 927). Beim Erhitzen von Sphingomyelin (Syst. No. 4807a) mit $Ba(OH)_2$ und Wasser auf 120° (LEVENE, *J. biol. Chem.* **18**, 458). Beim Kochen einer phosphorhaltigen Substanz aus Rindernieren mit Alkohol und $Ba(OH)_2$ (DUNHAM, JACOBSON, *H.* **64**, 309). Bei der Autolyse des Kalbshirns (TRAETTA-MOSCA, *G.* **43** II, 142). Bei der Hydrolyse von „Rohoryzanin I" (einem Bestandteil der Reiskleie) mit 3%iger Salzsäure oder Schwefelsäure (SUZUKI, SHIMAMURA, ODAKE, *Bio. Z.* **43**, 100). — *Darst.* Zur Darstellung von Cholinchlorid leitet man das aus 18 g Trimethylaminhydrochlorid durch Auftropfen der konz. Lösung auf NaOH erhaltene Trimethylamin in auf —10° bis —12° abgekühlten β-Chlor-äthylalkohol ein, schmilzt das Gefäß zu und erhitzt 4 Stdn. auf 80—90°; Ausbeute fast quantitativ (RENSHAW, *Am. Soc.* **32**, 129). Zur Isolierung von Cholin aus Eigelb fällt man den nach DIAKONOW (*J.* **1867**, 776) erhaltenen alkoh. Auszug der Barytspaltungsprodukte mit konz. Überchlorsäure (HOFMANN, HÖBOLD, *B.* **44**, 1767). Zur Entfernung von Trimethylamin versetzt man eine kalte verdünnte Cholinlösung mit Barytwasser oder Ag_2O und saugt einige Tage einen kohlensäurefreien Luftstrom hindurch (KAUFFMANN, VORLÄNDER, *B.* **43**, 2735).

Chemisches und physiologisches Verhalten.

Cholin zersetzt sich sowohl in alkalischer als auch in salzsaurer Lösung in der Wärme ein wenig unter Bildung von Trimethylamin (KAUFFMANN, VORLÄNDER, *B.* **43**, 2735). Über Bildung von Formaldehyd bei der Einw. von $KMnO_4$ oder H_2O_2 auf Cholin vgl. SALKOWSKI, *H.* **104**, 173, 174. Verhalten von Cholin beim Erhitzen mit verd. Salzsäure oder Essigsäure: RABE, *B.* **45**, 2931; FELLE, Dissertation [Jena 1912], S. 25. Cholinperchlorat gibt mit verd. Salpetersäure das Perchlorat des Cholin-salpetersäureesters (S. 429) (HOFMANN, HÖBOLD, *B.* **44**, 1767, 1768). Das beim Eindampfen des Cholin-chloroplatinats mit Salpetersäure (D: 1,4) in Form des Chloroplatinats entstehende „Cholin-Muscarin" (SCHMIEDEBERG, HARNACK, *J.* **1876**, 804; NOTHNAGEL, *Ar.* **232**, 284) ist identisch mit Cholin-salpetrigsäureester (EWINS, *Biochem. J.* **8**, 209; vgl. WEINHAGEN, *H.* **105**, 250). Cholinchlorid gibt beim Erhitzen mit Natriumtellurit und Natriumformiat Dimethyltellurid (RIESSER, *H.* **86**, 440). Cholinchlorid gibt mit Acetylchlorid Acetylcholinchlorid (BAEYER, *A.* **142**, 325; NOTHNAGEL, *Ar.* **232**, 266), mit Benzoylchlorid bei 100° Benzoylcholinchlorid (NO.; KAUFFMANN, VORLÄNDER, *B.* **43**, 2740), mit Benzolsulfochlorid im Kochsalzbad Trimethyl-[β-chlor-äthyl]-ammoniumchlorid (K., V.).

Cholin wird durch Bacterium prodigiosum in Trimethylamin übergeführt (ACKERMANN, SCHÜTZE, *C.* **1910** II, 756). Schicksal des Cholins im Tierkörper: ELLINGER, *Münch. med. Wochenschr.* **61** [1914], 2336; GUGGENHEIM, LÖFFLER, *Bio. Z.* **74**, 213; HUNT, *C.* **1916** I, 79. Über die physiologischen Wirkungen des Cholins vgl. H. H. MEYER, R. GOTTLIEB, Experimentelle Pharmakologie, 7. Aufl. [Berlin-Wien 1925], S. 230, 263, 302; P. TRENDELENBURG in A. HEFFTER, Handbuch der experimentellen Pharmakologie, Bd. I [Berlin 1923], S. 579; O. FÜRTH, Lehrbuch der physiol. und pathol. Chemie, Bd. I [Leipzig 1928], S. 114; M. GUGGENHEIM, Die biogenen Amine, 2. Aufl. [Berlin 1924], S. 66; ferner HUNT, TAVEAU, *J. Pharmacol. exp. Ther.* **1** [1909/10], 306; ABDERHALDEN, F. MÜLLER, *H.* **65**, 420; **74**, 253; F. MÜLLER, *C.* **1910** II, 1070; PAL, *C.* **1910** II, 100; UNDERHILL, MENDEL, *C.* **1910** II, 898; BERLIN, *C.* **1910** II, 1766; *Z. Biol.* **57**, 61; POPIELSKI, *H.* **70**, 250; *C.* **1911** I, 411; HANDOVSKY, PICK, *Ar. Pth.* **71**, 100; LOHMANN, *Z. Biol.* **56**, 1; BÜRGI, v. TRACZEWSKI, *Bio. Z.* **66**, 430; DALE, *J. Pharmacol. exp. Ther.* **6** [1914], 160; FÜHNER, *Ar. Pth.* **82**, 60; LE HEUX, *C.* **1919** I, 564. Einfluß von Cholin auf den Kreatingehalt des Kaninchenmuskels und des Kaninchenharns: RIESSER, *H.* **86**, 445; **90**, 223. Wirkung auf das Blutbild bei Hunden: PORT, BRUNOW, *Ar. Pth.* **76**, 247. — Wirkung auf das Wachstum von Weizenpflanzen: CAMERON, *J. phys. Chem.* **14**, 419.

Analytisches.

Empfindlichkeit einiger Farb- und Fällungsreaktionen: KINOSHITA, *C.* **1910** II, 235. Nachweis geringer Cholinmengen durch den beim Destillieren mit konz. Kalilauge auftretenden Trimethylamingeruch: KAUFFMANN, VORLÄNDER, *B.* **43**, 2738. Nachweis auf Grund der Dimorphie des Chloroplatinats: K., V. Nachweis als Perchlorat des Salpetersäureesters (S. 429): HOFMANN, HÖBOLD, *B.* **44**, 1766. Mikrochemische Reaktionen: SCHOORL, *C.* **1918** II,

475. Geringe Mengen Cholin (z. B. in Körperflüssigkeiten) lassen sich dadurch nachweisen und annähernd bestimmen, daß man die Einw. des durch Behandlung mit Acetylchlorid erhaltenen Acetylcholins auf den überlebenden Meerschweinchendarm (GUGGENHEIM, LÖFFLER, *Bio. Z.* **72**, 318; **74**, 208) oder besser auf das isolierte Froschherz (FÜHNER, *Bio. Z.* **77**, 408; HUNT, *C.* **1916** I, 79) untersucht. Bestimmung in Organextrakten in Form des Chloraurats: KINOSHITA; in Lecithinhydrolysaten in Form des Chloroplatinats: MALENGREAU, PRIGENT, *H.* **77**, 113. Trennung von β-Amino-äthylalkohol s. bei diesem (S. 424).

Salze des Cholins.

$C_5H_{14}ON\cdot ClO_4$. Krystalle (aus absol. Alkohol oder Wasser). F: 273° (HOFMANN, HÖBOLD, *B.* **44**, 1766). 100 Tle. Wasser lösen bei 15° ca. 290 Tle.; schwer löslich in kaltem, leicht in warmem absol. Alkohol. Entfärbt mit $NaHCO_3$ versetzte $KMnO_4$-Lösung bei 15° in 15 Minuten, beim Kochen sofort unter Braunsteinbildung. — $(C_5H_{14}ON)_2SO_4$. Hygroskopische Nadeln (aus Alkohol + Petroläther). Unlöslich in CS_2, Äther, Benzol, Petroläther, leicht löslich in Alkohol und Wasser (RENSHAW, *Am. Soc.* **32**, 129). — $C_5H_{14}ON\cdot H_2PO_4$. Hygroskopische Nadeln (aus Alkohol). Unlöslich in Benzol, CS_2, Petroläther, Aceton, Äther, schwer löslich in Alkohol, sehr leicht in Wasser (R.). — $C_5H_{15}O_2N + 3H_3BO_3 + H_2O$. Nadeln. Schmilzt oberhalb 300° unter Zersetzung; unlöslich in Alkohol, leicht löslich in kaltem Wasser (Vereinigte Chem. Werke, D.R.P. 290740; *C.* **1916** I, 645; *Frdl.* **12**, 883). — Cholinaurothiosulfat [Salz von $H_3Au(S_2O_3)_2$]. Äußerst hygroskopisches Pulver. Löslich in Wasser mit neutraler Reaktion (Höchster Farbw., D.R.P. 276135; *C.* **1914** II, 279; *Frdl.* **12**, 867). — $C_5H_{14}ON\cdot CN + AuCN$. Krystalle. F: 80—83°; sehr leicht löslich in Wasser (Höchster Farbw., D.R.P. 276134; *C.* **1914** II, 183; *Frdl.* **12**, 866). — $C_5H_{14}ON\cdot Cl + AuCl_3$. Als Zersetzungspunkt wird angegeben: 248—249° (BUSCHMANN, *Ar.* **249**, 5), 261° (BU., *Ar.* **257**, 82), 261° bis 262° (EWINS, *Biochem. J.* **8**, 48, 214), 263° (SCHULZE, TRIER, *H.* **67**, 63), 264° (YOSHIMURA, TRIER, *H.* **77**, 295; TRIER, *H.* **86**, 410), 267° (T., *H.* **85**, 379), 271—273° (FELLE, Dissertation [Jena 1912], S. 25). — $3C_5H_{15}O_2N + H_3PO_4 + 12WO_3$. Prismen (aus verd. Alkohol). Löslichkeit in Wasser, Methanol, Alkohol, reinem und wäßrigem Aceton: DRUMMOND, *Biochem. J.* **12**, 19. Löst sich in Sodalösung nur unvollkommen (YOSHIMURA, TRIER, *H.* **77**, 299). — $2C_5H_{14}ON\cdot Cl + PtCl_4$. Krystallisiert aus verd. Alkohol regulär, aus Wasser monoklin; die beiden Formen lassen sich durch Umkrystallisieren ineinander überführen (KAUFFMANN, VORLÄNDER, *B.* **43**, 2735; vgl. HUNDESHAGEN, *J. pr.* [2] **28**, 246). Als Zersetzungspunkt werden Werte zwischen 215° und 262° angegeben (KAU., VORL.; SUZUKI, SHIMAMURA, ODAKE, *Bio. Z.* **43**, 99; POWER, TUTIN, ROGERSON, *Soc.* **103**, 1273; YOSHIMURA, *Bio. Z.* **31**, 222; KÜNG, *H.* **91**, 247; BUSCHMANN, *Ar.* **257**, 82; KOCH, *J. biol. Chem.* **15**, 45; EWINS, *Biochem. J.* **8**, 48; PO., BROWNING, *Soc.* **101**, 2420; **105**, 1837, 2287). Dichte der regulären Form 1,806, der monoklinen Form 1,880 (KAU., VORL.). Beide Formen sind sehr leicht löslich in Wasser (KAU., VORL.). Liefert beim Erhitzen auf 230—232° Trimethylaminchloroplatinat und etwas $(NH_4)_2PtCl_6$ (E. SCHMIDT, *Ar.* **252**, 710). — $2C_5H_{14}ON\cdot Cl + PtCl_4 + H_2O$ von JAHNS (*B.* **23**, 2973). Vgl. dazu KAU., VORL., *B.* **43**, 2736. — $2C_5H_{14}ON\cdot Br + PtClBr_3$(?). *B.* Aus Cholinbromid und H_2PtCl_6 (WEINHAGEN, *H.* **105**, 251). Dunkelrote Krystalle (aus Wasser). F: 255° (Zers.). — $2C_5H_{14}ON\cdot Br + PtBr_4$. Dunkelrote Krystalle (aus Wasser). F: 240° (Zers.) (WEI.). Schwer löslich in kaltem, leichter in heißem Wasser. — Acetat. Sehr hygroskopische Nadeln. Sehr leicht löslich in Alkohol und Wasser, unlöslich in Aceton, Äther, Benzol (RENSHAW, *Am. Soc.* **32**, 129). Wird sehr leicht hydrolysiert. — Pikrat $C_5H_{14}ON\cdot C_6H_2O_7N_3$. F: 240° (SU., SHI., OD., *Bio. Z.* **43**, 100).

Verbindung $C_5H_{15}O_3N$ („Cholin-Muscarin") *(S. 280)*. Ist als Salpetrigsäureester des Cholins $(CH_3)_3N(OH)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot O\cdot NO$ (S. 429) erkannt worden (EWINS, *Biochem. J.* **8**, 209; WEINHAGEN, *H.* **105**, 250).

Trimethyl-[β-äthoxy-äthyl]-ammoniumhydroxyd, Cholinäthyläther $C_7H_{19}O_2N = (CH_3)_3N(OH)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot O\cdot C_2H_5$ *(S. 281)*. Physiologische Wirkung: DALE, *J. Pharmacol. exp. Ther.* **6** [1914], 147.

Trimethyl-[β-propyloxy-äthyl]-ammoniumhydroxyd, Cholinpropyläther $C_8H_{21}O_2N = (CH_3)_3N(OH)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot O\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_3$. *B.* Das Jodid entsteht aus [β-Jod-äthyl]-propyläther und Trimethylamin in alkoh. Lösung (EWINS, *Biochem. J.* **8**, 368). — Jodid. Krystalle. — $2C_8H_{20}ON\cdot Cl + PtCl_4$. Orangerote Prismen. F: 246°.

Trimethyl-[β-formyloxy-äthyl]-ammoniumhydroxyd, Ameisensäureester des Cholins, Formylcholin $C_6H_{15}O_3N = (CH_3)_3N(OH)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot O\cdot CHO$. *B.* Das Chlorid entsteht durch Kochen von Cholinchlorid mit Ameisensäure (D: 1,22) (EWINS, *Biochem. J.* **8**, 368). — $C_6H_{14}O_2N\cdot Cl + AuCl_3$. Goldgelbe Tafeln (aus Wasser). F: 175°. — $2C_6H_{14}O_2N\cdot Cl + PtCl_4$. Orangerote Oktaeder (aus Wasser). F: 255—256°.

Trimethyl-[β-acetoxy-äthyl]-ammoniumhydroxyd, Essigsäureester des Cholins, Acetylcholin $C_7H_{17}O_3N = (CH_3)_3N(OH)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot O\cdot CO\cdot CH_3$ *(S. 281)*. *V.* Im Mutterkorn (EWINS, *Biochem. J.* 8, 44). — *B.* Das Chlorid bezw. Bromid entsteht beim Erwärmen von Trimethylamin mit [β-Chlor-äthyl]-acetat bezw. [β-Brom-äthyl]-acetat in Benzol (FOURNEAU, PAGE, *Bl.* [4] 15, 550, 552). — Physiologische Wirkung: P. TRENDELENBURG in A. HEFFTER, Handbuch der experimentellen Pharmakologie, Band I [Berlin 1923], S. 594; M. GUGGENHEIM, Die biogenen Amine, 2. Aufl. [Berlin 1924], S. 102; O. FÜRTH, Lehrbuch der physiologischen und pathologischen Chemie, Band I [Leipzig 1928], S. 115; vgl. ferner HUNT, TAVEAU, *J. Pharmacol. exp. Ther.* 1 [1909/10], 320; GUGGENHEIM, *Bio. Z.* 65, 215; G., LÖFFLER, *Bio. Z.* 72, 318; DALE, *J. Pharmacol. exp. Ther.* 6 [1914], 147; FÜHNER, *Bio. Z.* 76, 242; 77, 410; *Ar. Pth.* 82, 55, 81. — Chlorid. Krystallinisch. Wird beim Umkrystallisieren aus Alkohol zu Cholinchlorid verseift (FOURNEAU, PAGE, *Bl.* [4] 15, 548, 552). — $C_7H_{16}O_2N\cdot Br$. Zerfließliche Prismen (aus absol. Alkohol) (FOUR., P., *Bl.* [4] 15, 550). — $2C_7H_{16}O_2N\cdot Cl + PtCl_4$. Krystalle (aus Wasser). F: 256—257° (E., *Biochem. J.* 8, 48).

Buttersäureester des Cholins, Butyrylcholin $C_9H_{21}O_3N = (CH_3)_3N(OH)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot O\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_3$. *B.* Das Jodid entsteht aus [β-Jod-äthyl]-butyrat und Trimethylamin in Benzol bei 100° (FOURNEAU, PAGE, *Bl.* [4] 15, 550). — $C_9H_{20}O_2N\cdot Cl$. Sehr zerfließliche Nadeln (aus Aceton). — Chloraurat. Tafeln. F: 93—94°. — Chloroplatinat. Prismen. F: 209°. — Pikrat. Tafeln.

Caprylsäureester des Cholins $C_{13}H_{29}O_3N = (CH_3)_3N(OH)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot O\cdot CO\cdot [CH_2]_6\cdot CH_3$. *B.* Das Chlorid bezw. Jodid entsteht aus Trimethylamin und Caprylsäure-[β-chlor-äthyl]-ester bezw. Caprylsäure-[β-jod-äthyl]-ester in Benzol (FOURNEAU, PAGE, *Bl.* [4] 15, 550, 552). — $C_{13}H_{28}O_2N\cdot Cl$. Sehr zerfließliche Krystalle (aus Aceton). Schmilzt bei 35° zu einer zähen Flüssigkeit, die bei 198° unter Gasentwicklung dünnflüssig wird. — Chloraurat. Tafeln. F: 87—88°. — Chloroplatinat. Prismatische Nadeln. F: 203—204°. — Pikrat. F: 94°.

Laurinsäureester des Cholins, Laurylcholin $C_{17}H_{37}O_3N = (CH_3)_3N(OH)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot O\cdot CO\cdot [CH_2]_{10}\cdot CH_3$. *B.* Das Jodid entsteht aus [β-Jod-äthyl]-laurinat und Trimethylamin in Benzol bei 100° (FOURNEAU, PAGE, *Bl.* [4] 15, 550). — $C_{17}H_{36}O_2N\cdot Cl$. Zerfließliche Tafeln (aus Aceton und Alkohol). Schmilzt bei 54° zu einer zähen Flüssigkeit, die bei 196° unter Gasentwicklung dünnflüssig wird. Hämolytische Wirkung: F., P., *Bl.* [4] 15, 553. — $C_{17}H_{36}O_2N\cdot I$. Krystalle. Schwer löslich in Aceton. Geht beim Umkrystallisieren aus Alkohol allmählich in Cholinjodid über. — Chloraurat. Rechtwinklige Tafeln. F: 106°. — Chloroplatinat. Prismatische Nadeln. F: 117°[1]). — Pikrat. F: 97,5°.

Myristinsäureester des Cholins, Myristylcholin $C_{19}H_{41}O_3N = (CH_3)_3N(OH)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot O\cdot CO\cdot [CH_2]_{12}\cdot CH_3$. *B.* Das Jodid entsteht aus [β-Jod-äthyl]-myristinat und Trimethylamin in Benzol bei 100° (FOURNEAU, PAGE, *Bl.* [4] 15, 548). — $C_{19}H_{40}O_2N\cdot Cl$. Blättchen. Schmilzt bei 58° zu einer zähen Flüssigkeit, wird bei 195° unter Gasentwicklung dünnflüssig. Hämolytische Wirkung: F., P., *Bl.* [4] 15, 553. — Chloraurat. Tafeln. F: 108° bis 109°. — Chloroplatinat. Nadeln. F: 217,5°. — Pikrat. F: 98,5°.

Palmitinsäureester des Cholins, Palmitylcholin $C_{21}H_{45}O_3N = (CH_3)_3N(OH)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot O\cdot CO\cdot [CH_2]_{14}\cdot CH_3$. *B.* Das Jodid entsteht aus [β-Jod-äthyl]-palmitat und Trimethylamin in Benzol bei 100° (FOURNEAU, PAGE, *Bl.* [4] 15, 550). — $C_{21}H_{44}O_2N\cdot Cl$. Prismatische Nadeln (aus Aceton + etwas Alkohol). Schmilzt bei 66° zu einer zähen Flüssigkeit und wird bei 194,5° unter Gasentwicklung dünnflüssig. Hämolytische Wirkung: F., P., *Bl.* [4] 15, 553. — $C_{21}H_{44}O_2N\cdot I$. Krystalle (aus Aceton + Methanol). — Chloraurat. Tafeln. F: 110°. — Chloroplatinat. Nadeln. F: 218°. — Pikrat. F: 101,5°.

Stearinsäureester des Cholins, Stearylcholin $C_{23}H_{49}O_3N = (CH_3)_3N(OH)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot O\cdot CO\cdot [CH_2]_{16}\cdot CH_3$. *B.* Das Jodid entsteht aus [β-Jod-äthyl]-stearat und Trimethylamin in Benzol bei 100° (FOURNEAU, PAGE, *Bl.* [4] 15, 549). — $C_{23}H_{48}O_2N\cdot Cl$. Etwas hygroskopische Prismen (aus Aceton und etwas Alkohol). Schmilzt bei 73° zu einer zähen Flüssigkeit und wird bei 193° unter Gasentwicklung dünnflüssig. Leicht löslich in Wasser. Hämolytische Wirkung: F., P., *Bl.* [4] 15, 553. — $C_{23}H_{48}O_2N\cdot I$. Tafeln (aus Methanol); schwer löslich in kaltem, ziemlich in warmem Wasser, siedendem Alkohol und Methanol. — Chloraurat. Tafeln (aus verd. Alkohol). F: 109—110°. — Chloroplatinat. Tafeln (aus verd. Alkohol). F: 218°. — Pikrat. F: 102°.

Ölsäureester des Cholins $C_{23}H_{47}O_3N = (CH_3)_3N(OH)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot O\cdot CO\cdot [CH_2]_7\cdot CH:CH\cdot [CH_2]_7\cdot CH_3$. *B.* Das Jodid entsteht aus [β-Jod-äthyl]-oleat und Trimethylamin in Benzol bei 100° (FOURNEAU, PAGE, *Bl.* [4] 15, 550). — $C_{23}H_{46}O_2N\cdot Cl$. Lecithinähnliche Krystallmasse (aus Aceton). Leicht löslich in Wasser und organischen Flüssigkeiten. Hämolytische Wirkung: F., P., *Bl.* [4] 15, 553. — $C_{23}H_{46}O_2N\cdot I$. Blättchen (aus Aceton). Leicht löslich in Wasser und Alkohol. — Chloroplatinat. Prismen. F: 104—105°. — Pikrat. F: 88—89°.

---

[1]) Nach FOURNEAU (Priv.-Mitt.) ist im Original statt 117° wahrscheinlich 217° zu lesen.

„Cholinäther" $C_{10}H_{28}O_3N_2$ = $[(CH_3)_3N(OH)\cdot CH_2\cdot CH_2]_2O$. *B.* Das Dijodid entsteht aus β.β'-Dijod-diäthyläther und Trimethylamin in Alkohol bei gewöhnlicher Temperatur (EWINS, *Biochem. J.* 8, 368). — **Chlorid.** Tafeln. Schmilzt oberhalb 280°. — $C_{10}H_{26}ON_2I_2$. Tafeln (aus Alkohol). F: 275°. Sehr leicht löslich in Wasser, schwer in absol. Alkohol. — $C_{10}H_{26}ON_2Cl_2 + 2AuCl_3$. Goldgelbe Tafeln (aus Wasser). F: 269°. Sehr wenig löslich in heißem Wasser. — $C_{10}H_{26}ON_2Cl_2 + PtCl_4$. Prismen (aus Wasser). F: 226° (Zers.). Schwer löslich in kaltem Wasser, fast unlöslich in Alkohol.

Salpetrigsäureester des Cholins (Cholinmuscarin, künstliches Muscarin, Pseudomuscarin) $C_5H_{14}O_3N_2 = (CH_3)_3N(OH)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot O\cdot NO$ *(S. 280, 281).* Nachweis der Identität von Cholinmuscarin mit dem Salpetrigsäureester des Cholins: EWINS, *Biochem. J.* 8, 209; WEINHAGEN, *H.* 105, 250. — *B.* Das Chloroplatinat entsteht, wenn man 3,8 g Cholinchloroplatinat auf dem Wasserbad in ca. 5 cm³ Salpetersäure (D: 1,4) löst und die Lösung auf dem Sandbad rasch eindampft (E., *Biochem. J.* 8, 213). — Wird durch Säuren oder Alkalien in Cholin und salpetrige Säure gespalten (E.). Gibt mit Diphenylamin und Schwefelsäure eine blaue Färbung (W.). Gibt die LIEBERMANNsche Nitrosoreaktion (E.). — Über physiologische Wirkungen des Cholinmuscarins vgl. H. FÜHNER in A. HEFFTER, Handbuch der experimentellen Pharmakologie, Bd. I [Berlin 1923], S. 641; ferner FUJITANI, *Ar. Pth.* 62, 122; BOEHM, *Ar. Pth.* 63, 224; HONDA, *Ar. Pth.* 64, 75; 65, 458; FLEISCHHAUER, *Z. Biol.* 59, 266; TRENDELENBURG, *Ar. Pth.* 69, 101; ROHDE, OGAWA, *Ar. Pth.* 69, 233; LOEWI, *Ar. Pth.* 70, 355; DALE, *J. Pharmacol. exp. Ther.* 6 [1914], 147; RAAFLAUB, *Z. Biol.* 63, 485; FÜHNER, REHBEIN, *Ar. Pth.* 79, 3; F., *Ar. Pth.* 82, 62. — $C_5H_{13}O_2N_2\cdot Cl + AuCl_3$. Tafeln (aus Wasser). Sintert von ca. 200° an; F: 256° (Zers.) (E., *Biochem. J.* 8, 214). Schwer löslich in heißem Wasser. — $2C_5H_{13}O_2N_2\cdot Cl + PtCl_4$. Oktaeder (aus Wasser). F: 250—251° (Zers.) in einem auf 200° vorgewärmten Bade bei langsamem Erhitzen (E.).

S. 281, Z. 3 v. u. Nach „das Chloroplatinat" füge ein „des Cholins".

Salpetersäureester des Cholins $C_5H_{14}O_4N_2 = (CH_3)_3N(OH)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot O\cdot NO_2$ *(S. 282).* *B.* Das Perchlorat entsteht aus Cholinperchlorat durch Einw. von Salpetersäure (HOFMANN, HÖBOLD, *B.* 44, 1767, 1768). — Cholinsalpetersäureester gibt beim Erhitzen mit alkoh. Ammoniak auf 100° Trimethyl-[β-amino-äthyl]-ammoniumhydroxyd (EWINS, *Biochem. J.* 8, 369). Das Perchlorat gibt beim Erhitzen mit Natronlauge $NaNO_3$ und Trimethylamin (Ho., Hö., *B.* 44, 1769). — Physiologische Wirkung: E., *Biochem. J.* 8, 213; DALE, *J. Pharmacol. exp. Ther.* 6 [1914], 147. — $C_5H_{13}O_3N_2\cdot ClO_4$. Stark doppelbrechende Platten (aus absol. Alkohol oder verd. Überchlorsäure). F: 185—186°; verpufft bei stärkerem Erhitzen ziemlich heftig (Ho., Hö., *B.* 44, 1767). 100 Tle. Wasser lösen bei 15° 0,62, bei 20° 0,82 Teile; die Löslichkeit in Wasser wird durch freie Überchlorsäure bedeutend vermindert (Ho., Hö.; vgl. Ho., ROTH, HÖBOLD, METZLER, *B.* 43, 2626).

Cholinester der α.β-Distearin-α'-phosphorsäure $C_{44}H_{90}O_9NP = (CH_3)_3N(OH)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot O\cdot PO(OH)\cdot O\cdot CH_2\cdot CH(O\cdot CO\cdot C_{17}H_{35})\cdot CH_2\cdot O\cdot CO\cdot C_{17}H_{35}$. — **Chlorid** $C_{44}H_{89}O_8PN\cdot Cl$. *B.* Aus dem [β-Chlor-äthyl]-ester der α.β-Distearin-α'-phosphorsäure und Trimethylamin in Äther bei 60—70° (GRÜN, KADE, *B.* 45, 3375; vgl. D. R. P. 240075; *C.* 1911 II, 1621; *Frdl.* 10, 1294). — Wachsartige Masse. Wird bei 60° ölig, beim Steigern der Temperatur bis 74° wird das Öl undurchsichtig. Sehr leicht löslich in warmem Alkohol, löslich in Äther, Chloroform, CS_2, unlöslich in Ligroin.

β-[Methyläthylamino]-äthylalkohol, Methyl-äthyl-[β-oxy-äthyl]-amin $C_5H_{13}ON = CH_3\cdot N(C_2H_5)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot OH$. *B.* Bei der elektrolytischen Reduktion von Methyläthyl-[β-oxy-äthyl]-phenyl-ammoniumjodid (Syst. No. 1602) in wäßr. Lösung an Blei-Elektroden (EMMERT, *B.* 45, 432). — Kp: 149—150°. — $C_5H_{13}ON + HCl + AuCl_3$. Prismen. Leicht löslich in heißem, ziemlich leicht in kaltem Wasser.

Dimethyl-äthyl-[β-oxy-äthyl]-ammoniumhydroxyd $C_6H_{17}O_2N = C_2H_5\cdot N(CH_3)_2(OH)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot OH$. *B.* Das Jodid entsteht aus β-[Methyläthylamino]-äthylalkohol und Methyljodid in Äther (EMMERT, *B.* 45, 432). — Sirup. Färbt sich an der Luft braun. — $C_6H_{16}ON\cdot I$. Krystalle. — $C_6H_{16}ON\cdot Cl + AuCl_3$. Prismen. F: 276—277° (Zers.). Schwer löslich in kaltem, leicht in heißem Wasser.

[β-Diäthylamino-äthyl]-acetat, Essigsäure-[β-diäthylamino-äthyl]-ester $C_8H_{17}O_2N = (C_2H_5)_2N\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot O\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Aus N-Acetyl-urethan durch Erhitzen mit β-Diäthylamino-äthylalkohol (BAYER & Co., D. R. P. 290522; *C.* 1916 I, 536; *Frdl.* 12, 692). — Flüssigkeit. Kp_{18}: 78°.

Kohlensäure-äthylester-[β-diäthylamino-äthyl]-ester, Äthyl-[β-diäthylamino-äthyl]-carbonat $C_9H_{19}O_3N = (C_2H_5)_2N\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot O\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus Chlorameisensäureäthylester und β-Diäthylamino-äthylalkohol in Benzol (EINHORN, ROTHLAUF, *A.* 382, 262). — Flüssigkeit. Kp_{10}: 91—94°. — Bei 12-stdg. Kochen unter gewöhnlichem Druck entstehen u. a. β-Diäthylamino-äthylalkohol und Kohlensäurediäthylester. — **Citrat**

$C_9H_{19}O_3N + C_6H_8O_7$. Nadeln (aus Essigester). F: 93—98°. Leicht löslich in Wasser und Alkohol, ziemlich schwer in Aceton.

Methyl-diäthyl-[β-oxy-äthyl]-ammoniumhydroxyd $C_7H_{19}O_2N = CH_3 \cdot N(C_2H_5)_2(OH) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot OH$. *B.* Das Jodid entsteht aus β-[Methyläthylamino]-äthylalkohol und Äthyljodid (EMMERT, *B.* **45**, 433) oder aus β-Diäthylamino-äthylalkohol und Methyljodid (EMDE, RUNNE, *Ar.* **249**, 380). — Einw. von Natriumamalgam auf das Chlorid: EMDE, RUNNE. — $C_7H_{18}ON \cdot I$. Etwas hygroskopische Krystalle. F: 249° (Zers.) (E., R.). Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol. — $C_7H_{18}ON \cdot Cl + AuCl_3$. Goldgelbe Nadeln (aus Wasser). Zersetzt sich bei 237—238° (E., R.); F: 246—247° (Zers.) (EMMERT). — $2C_7H_{18}ON \cdot Cl + PtCl_4$. Orangerote Oktaeder (aus Wasser). Zersetzt sich bei 222—223°; ziemlich leicht löslich in Wasser (E., R.).

Methyl-äthyl-propyl-[β-oxy-äthyl]-ammoniumhydroxyd $C_8H_{21}O_2N = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot N(CH_3)(C_2H_5)(OH) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot OH$. *B.* Das Jodid entsteht aus Propyljodid und β-[Methyläthylamino]-äthylalkohol (EMMERT, *B.* **45**, 433). — $2C_8H_{20}ON \cdot Cl + PtCl_4$. Krystalle (aus Wasser). Leicht löslich in heißem Wasser.

β-Diisopropylamino-äthylalkohol, Diisopropyl-[β-oxy-äthyl]-amin $C_8H_{19}ON = [(CH_3)_2CH]_2N \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot OH$. *B.* Aus Äthylenchlorhydrin und Diisopropylamin bei 120° im Rohr (EINHORN, FIEDLER, LADISCH, UHLFELDER, *A.* **371**, 145). — Flüssig. Kp: 187° bis 192°.

β-Diisobutylamino-äthylalkohol, Diisobutyl-[β-oxy-äthyl]-amin $C_{10}H_{23}ON = [(CH_3)_2CH \cdot CH_2]_2N \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot OH$ *(S. 283)*. *B.* Aus Diisobutylamin und Äthylenchlorhydrin bei 120° im Rohr (EINHORN, FIEDLER, LADISCH, UHLFELDER, *A.* **371**, 146).

β-Diisoamylamino-äthylalkohol, Diisoamyl-[β-oxy-äthyl]-amin $C_{12}H_{27}ON = (C_5H_{11})_2N \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot OH$ *(S. 283)*. *B.* Aus Äthylenchlorhydrin und Diisoamylamin bei 120° im Rohr (EINHORN, FIEDLER, LADISCH, UHLFELDER, *A.* **371**, 148).

β-Acetamino-äthylalkohol, Acetyl-[β-oxy-äthyl]-amin $C_4H_9O_2N = CH_3 \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot OH$. *B.* Aus β-Amino-äthylalkohol und Acetylchlorid (FRÄNKEL, CORNELIUS, *B.* **51**, 1657). — Krystalle, die an der Luft sofort zerfließen (aus Aceton). F: 63—65°. — Zersetzt sich beim Umkrystallisieren aus Toluol.

β-Chloracetamino-äthylalkohol $C_4H_8O_2NCl = CH_2Cl \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot OH$. *B.* Aus β-Amino-äthylalkohol und Chloracetylchlorid in Gegenwart von Natronlauge (JACOBS, HEIDELBERGER, *J. biol. Chem.* **21**, 407). — $Kp_{0,25-0,35}$: 141—145° (korr.). Leicht löslich in Wasser, Alkohol, Aceton, schwer in Chloroform.

β-Jodacetamino-äthylalkohol $C_4H_8O_2NI = CH_2I \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot OH$. *B.* Aus β-Chloracetamino-äthylalkohol und NaI in Aceton (JACOBS, HEIDELBERGER, *J. biol. Chem.* **21**, 407). — Sirup.

Chloracetyl-[β-äthoxy-äthyl]-amin, β-Chloracetamino-diäthyläther $C_6H_{12}O_2NCl = CH_2Cl \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot O \cdot C_2H_5$. *B.* Aus β-Amino-diäthyläther und Chloracetylchlorid in Gegenwart von Natronlauge (JACOBS, HEIDELBERGER, *J. biol. Chem.* **21**, 415). — Kp_{15}: 132° (korr.).

[β-Acetamino-äthyl]-acetat $C_6H_{11}O_3N = CH_3 \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Durch Kochen von β-Amino-äthylalkohol mit Essigsäureanhydrid (FRÄNKEL, CORNELIUS, *B.* **51**, 1657). — $Kp_{0,05}$: 103°.

N-Äthyl-N-[β-oxy-äthyl]-chloracetamid $C_6H_{12}O_2NCl = CH_2Cl \cdot CO \cdot N(C_2H_5) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot OH$. *B.* Aus β-Äthylamino-äthylalkohol und Chloracetylchlorid in Gegenwart von Natronlauge (JACOBS, HEIDELBERGER, *J. biol. Chem.* **21**, 417). — Blaßgelbes Öl. $Kp_{0,6}$: 130—135°. Mischbar mit Wasser.

N-[β-Oxy-äthyl]-carbamidsäurepropylester $C_6H_{13}O_3N = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot O_2C \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot OH$. *B.* Aus β-Amino-äthylalkohol und Chlorameisensäurepropylester in Sodalösung (HESS, UIBRIG, *B.* **48**, 1983). — Dickflüssig. Kp_{13}: 150—151°. — Gibt beim Erhitzen mit Formaldehydlösung auf 145° im Rohr die Verbindung $OHC \cdot CH_2 \cdot N(CH_3) \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3$ (S. 450)[1]).

N-[β-Oxy-äthyl]-harnstoff $C_3H_8O_2N_2 = H_2N \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot OH$ *(S. 286)*. Gibt mit rauchender Bromwasserstoffsäure im Rohr bei 100° N-[β-Brom-äthyl]-harnstoff (GABRIEL, *B.* **50**, 826).

Methyl-[β-bromäthoxy-äthyl]-cyanamid $C_6H_{11}ON_2Br = CH_3 \cdot N(CN) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH_2Br$. *B.* Bei Einw. von Bromcyan in Äther auf N-Methyl-morpholin (Syst. No. 4190) (v. BRAUN, KÖHLER, *B.* **51**, 258). — Nicht destillierbares Öl. Löslich in Äther. — Gibt mit Piperidin die Verbindung $CH_3 \cdot N(CN) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot NC_5H_{10}$ (Syst. No. 3038).

---

1) Vgl. Anm. 1 auf S. 450.

2-Amino-äthanthiol-(1), β-Amino-äthylmercaptan, β-Mercapto-äthylamin $C_2H_7NS = H_2N \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot SH$ *(S. 286)*. *B.* Freies β-Mercapto-äthylamin erhält man aus dem salzsauren Salz durch Umsetzung mit der berechneten Menge Natriummethylat in Methanol (GABRIEL, COLMAN, *B.* **45**, 1643). — Krystalle (durch Vakuumsublimation). F: 99—100°; leicht löslich in Wasser mit alkal. Reaktion; mit Methanoldampf flüchtig (G., C.). — Freies β-Mercapto-äthylamin geht an der Luft in β.β'-Diamino-diäthyldisulfid über (G., C.). Beim Kochen von salzsaurem β-Mercapto-äthylamin mit Äthylenbromid und alkoh. Kalilauge entsteht in geringer Ausbeute Thiomorpholin (*Hptw.*, Syst. No. 4190) (LANGLET, *Bihang till Svenska Vet.-Akad. Handlingar* **22** II, No. 1, S. 5). β-Mercapto-äthylamin liefert durch Umsetzung mit Äthylenchlorhydrin und Erhitzen des Reaktionsproduktes mit konz. Salzsäure β'-Chlor-β-amino-diäthylsulfid (G., C.). — Pikrat $C_2H_7NS + C_6H_3O_7N_3$. F: 125° bis 126° (G., C.).

Methyl-[β-amino-äthyl]-sulfid, β-Methylmercapto-äthylamin $C_3H_9NS = H_2N \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot S \cdot CH_3$. *B.* Man kocht Methyl-[β-phthalimido-äthyl]-sulfid erst mit Alkalien, dann mit Säuren (SCHNEIDER, *A.* **386**, 337). — Piperidinartig riechende, stark basische Flüssigkeit. Kp: 146—148°; mischbar mit Wasser, Alkohol und Äther (SCH.). — Gibt mit H_2O_2 Methyl-[β-amino-äthyl]-sulfoxyd, mit $KMnO_4$ Methyl-[β-amino-äthyl]-sulfon (SCH., *A.* **386**, 341, 347). Liefert mit überschüssigem Methyljodid in Gegenwart von Alkali Trimethyl-[β-methylmercapto-äthyl]-ammoniumjodid (SCH., *A.* **386**, 338). Physiologische Wirkung: LOEWY, *B.* **44**, 3636. — $C_3H_9NS + HCl$. Sehr hygroskopische, perlmutterglänzende Blättchen. Schmilzt unscharf oberhalb 120° (SCH.). — Oxalat $2C_3H_9NS + C_2H_2O_4$. Krystalle (aus Wasser oder verd. Alkohol). F: 197° (SCH.). — Pikrat $C_3H_9NS + C_6H_3O_7N_3$. F: 119° (SCH.). — Pikrolonat $C_3H_9NS + C_{10}H_8O_5N_4$. Zersetzt sich bei 187° (SCH.).

Methyl-[β-amino-äthyl]-sulfoxyd $C_3H_9ONS = H_2N \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot SO \cdot CH_3$. *B.* Das Hydrochlorid entsteht aus salzsaurem Methyl-[β-amino-äthyl]-sulfid und H_2O_2 in Wasser (SCHNEIDER, *A.* **386**, 341). — Flüssig. Siedet unter 12 mm Druck bei 148—160° unter geringer Zersetzung. Mit Wasserdampf unzersetzt flüchtig. — Oxalat $2C_3H_9ONS + C_2H_2O_4$. Etwas hygroskopische Blättchen (aus Alkohol). F: 165°. Sehr leicht löslich in Wasser. — Pikrat $C_3H_9ONS + C_6H_3O_7N_3$. F: 158°. — Pikrolonat $C_3H_9ONS + C_{10}H_8O_5N_4$. Zersetzt sich bei 205°.

Methyl-[β-amino-äthyl]-sulfon, β-[Methylsulfon]-äthylamin $C_3H_9O_2NS = H_2N \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot SO_2 \cdot CH_3$ *(S. 286)*. *B.* Das Hydrochlorid entsteht durch Oxydation des salzsauren Methyl-[β-amino-äthyl]-sulfids mit $KMnO_4$ in Wasser (SCHNEIDER, *A.* **386**, 344). — Hygroskopisch. Auch unter vermindertem Druck nicht unzersetzt destillierbar. — $C_3H_9O_2NS + HCl$. Spieße (aus absol. Alkohol). F: 169°. Sehr leicht löslich in Wasser. — $2C_3H_9O_2NS + 2HCl + PtCl_4$. Dunkelorangerote Krystalle. Zersetzt sich bei 227°. — Pikrat $C_3H_9O_2NS + C_6H_3O_7N_3$. F: 167°. — Pikrolonat $C_3H_9O_2NS + C_{10}H_8O_5N_4$. Zersetzt sich bei 225°.

β-Äthylmercapto-äthylamin, β-Amino-diäthylsulfid $C_4H_{11}NS = H_2N \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot S \cdot C_2H_5$. *B.* Aus β-Phthalimido-diäthylsulfid durch Verseifung (SCHNEIDER, *A.* **386**, 339). — Nach Heringslake riechende, stark basische Flüssigkeit. Kp: 163°. Mischbar mit Wasser, Alkohol und Äther. — Gibt mit H_2O_2 β-Amino-diäthylsulfoxyd, mit $KMnO_4$ β-Amino-diäthylsulfon. — $C_4H_{11}NS + HCl$. Hygroskopische Blättchen (aus Alkohol + Aceton). F: 147°. — Saures Oxalat $C_4H_{11}NS + C_2H_2O_4$. Rhomben (aus Wasser). F: 145,5°. Schwer löslich in Alkohol, leicht in Wasser. — Pikrat $C_4H_{11}NS + C_6H_3O_7N_3$. F: 148°. — Pikrolonat $C_4H_{11}NS + C_{10}H_8O_5N_4$. Zersetzt sich bei 184°.

β-Amino-diäthylsulfoxyd $C_4H_{11}ONS = H_2N \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot SO \cdot C_2H_5$. *B.* Das Hydrochlorid entsteht aus salzsaurem β-Amino-diäthylsulfid und H_2O_2 (SCHNEIDER, *A.* **386**, 342). — Oxalat $2C_4H_{11}ONS + C_2H_2O_4$. Krystalle (aus Alkohol). F: 176°. Leicht löslich in heißem verdünntem Alkohol. — Pikrat $C_4H_{11}ONS + C_6H_3O_7N_3$. F: 138°. — Pikrolonat $C_4H_{11}ONS + C_{10}H_8O_5N_4$. Zersetzt sich bei 190°.

β-Äthylsulfon-äthylamin, β-Amino-diäthylsulfon $C_4H_{11}O_2NS = H_2N \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot SO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Das Hydrochlorid entsteht aus β-Amino-diäthylsulfid und $KMnO_4$ (SCHNEIDER, *A.* **386**, 347). — $C_4H_{11}O_2NS + HCl$. Nädelchen (aus Alkohol). F: 101—102°. Leicht löslich in Alkohol. — $C_4H_{11}O_2NS + HCl + AuCl_3$. Dunkelgelbe Spieße. F: 197°. — $2C_4H_{11}O_2NS + 2HCl + PtCl_4$. Orangefarbene Prismen. Zersetzt sich bei 227°. — Pikrat $C_4H_{11}O_2NS + C_6H_3O_7N_3$. F: 163°. — Pikrolonat $C_4H_{11}O_2NS + C_{10}H_8O_5N_4$. Zersetzt sich bei 210°.

β'-Chlor-β-amino-diäthylsulfid $C_4H_{10}NClS = H_2N \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot S \cdot CH_2 \cdot CH_2Cl$. *B.* Aus β-Amino-äthylmercaptan durch Umsetzung mit Äthylenchlorhydrin und Erhitzen des Reaktionsproduktes mit bei 0° gesättigter Salzsäure auf 100° (GABRIEL, COLMAN, *B.* **45**, 1645). — $C_4H_{10}NClS + HCl$. Krystalle (aus Aceton). F: 77—78°. — Pikrat $C_4H_{10}NClS + C_6H_3O_7N_3$. F: 105°.

Bis-[β-amino-äthyl]-disulfid, β.β'-Diamino-diäthyldisulfid $C_4H_{12}N_2S_2 = H_2N \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot S \cdot S \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot NH_2$ *(S. 287)*. *B.* Aus freiem β-Amino-äthylmercaptan durch Einw. von

Luftsauerstoff (GABRIEL, COLMAN, *B.* **45**, 1644). Beim Erhitzen von Bis-[β-phthalimido-äthyl]-disulfoxyd mit Eisessig und rauchender Salzsäure im Rohr auf 140° (G., C., *B.* **44**, 3634). — Pikrat $C_4H_{12}N_2S_2+2C_6H_3O_7N_3$. F: 204°.

Methyl-[β-mercapto-äthyl]-amin, β-Methylamino-äthylmercaptan C_3H_9NS = $CH_3\cdot NH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot SH$. *B.* Aus dem Hydrojodid der Verbindung $C_6H_4\langle{}^{CO\cdot N(CH_3)\cdot CH_2}_{CO\cdot S\text{———}CH_2}$ (Syst. No. 4298) beim Erhitzen mit 20%iger Salzsäure auf 170° (GABRIEL, COLMAN, *B.* **45**, 1653). — Hydrochlorid. Hygroskopische Krystallmasse. Schmeckt bitter und kratzend. — Pikrat $C_3H_9NS+C_6H_3O_7N_3$. F: 90—91°.

Bis-[β-methylamino-äthyl]-disulfid $C_6H_{16}N_2S_2 = CH_3\cdot NH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot S\cdot S\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot NH\cdot CH_3$. *B.* Aus salzsaurem β-Methylamino-äthylmercaptan und Jod in wäßr. Lösung (GABRIEL, COLMAN, *B.* **45**, 1653). — Aminartig riechende Flüssigkeit. Leicht löslich in Wasser. — $C_6H_{16}N_2S_2+2HCl$. Krystalle (aus absol. Alkohol). F: 204—205°. — Pikrat. F: 157—158°.

Trimethyl-[β-methylmercapto-äthyl]-ammoniumhydroxyd $C_6H_{17}ONS$ = $(CH_3)_3N(OH)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot S\cdot CH_3$. — Jodid $C_6H_{16}SN\cdot I$. *B.* Aus Methyl-[β-amino-äthyl]-sulfid durch Einw. von Methyljodid bei Gegenwart von Alkali in alkoh. Lösung (SCHNEIDER, *A.* **386**, 338). Blättchen (aus Alkohol). Zersetzt sich bei 220,5°. Spaltet beim Erwärmen mit Alkali oder Natriummethylatlösung Trimethylamin ab.

Trimethyl-[β-methylsulfon-äthyl]-ammoniumhydroxyd $C_6H_{17}O_3NS = (CH_3)_3N(OH)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot SO_2\cdot CH_3$. — Jodid $C_6H_{16}O_2SN\cdot I$. *B.* Aus Methyl-[β-amino-äthyl]-sulfon und Methyljodid in Methanol bei 120° (SCHNEIDER, *A.* **386**, 346). Blättchen (aus 90%igem Alkohol). F: 220°. Sehr leicht löslich in Wasser. Spaltet beim Erwärmen mit verd. Natronlauge Trimethylamin ab.

Trimethyl-[β-äthylmercapto-äthyl]-ammoniumhydroxyd $C_7H_{19}ONS = (CH_3)_3N(OH)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot S\cdot C_2H_5$. — Jodid $C_7H_{18}SN\cdot I$. *B.* Aus β-Amino-diäthylsulfid und Methyljodid in Gegenwart von Alkali (SCHNEIDER, *A.* **386**, 340). Prismatische Krystalle (aus Alkohol). Zersetzt sich bei 216,5°. Leicht löslich in Wasser und heißem Alkohol. Wird durch Alkalien unter Bildung von Trimethylamin zersetzt.

Hydroxymethylat des Äthyl-[β-dimethylamino-äthyl]-sulfoxyds $C_7H_{19}O_2NS$ = $(CH_3)_3N(OH)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot SO\cdot C_2H_5$. — Jodid $C_7H_{18}OSN\cdot I$. *B.* Aus β-Amino-diäthylsulfoxyd durch Einw. von Methyljodid und Na_2CO_3 in Methanol (SCHNEIDER, *A.* **386**, 343). — Nadeln (aus Alkohol). F: 168°.

[β-Mercapto-äthyl]-formamid, β-Formamino-äthylmercaptan $C_3H_7ONS = OHC\cdot NH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot SH$. *B.* Aus β-Amino-äthylmercaptan und Methylformiat in Methanol bei 100° (GABRIEL, *B.* **49**, 1111). — Farbloses Öl. Mit Wasser mischbar. Reagiert neutral. — Liefert beim Kochen mit P_2O_5 in Benzol Thiazolin.

N.N'-Bis-[β-methylsulfon-äthyl]-thioharnstoff $C_7H_{16}O_4N_2S_3 = (CH_3\cdot SO_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot NH)_2CS$. *B.* Aus Methyl-[β-amino-äthyl]-sulfon und CS_2 (SCHNEIDER, *A.* **386**, 346). — Prismatische Nadeln (aus Wasser). F: 141°. Löslich in Alkohol, sehr wenig löslich in Äther. — Gibt bei Behandlung mit $HgCl_2$ und Wasser β-Methylsulfon-äthylsenföl (s. u.).

N.N' - Bis - [β - äthylmercapto - äthyl] - thioharnstoff $C_9H_{20}N_2S_3 = (C_2H_5\cdot S\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot NH)_2CS$. *B.* Aus β-Amino-diäthylsulfid und CS_2 (SCHNEIDER, *A.* **386**, 340). — Krystalle. F: 15—18°.

N.N'-Bis-[β-äthylsulfon-äthyl]-thioharnstoff $C_9H_{20}O_4N_2S_3 = (C_2H_5\cdot SO_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot NH)_2CS$. *B.* Aus β-Amino-diäthylsulfon und CS_2 (SCHNEIDER, *A.* **386**, 348). — Prismatische Nadeln (aus Wasser). F: 141°. Löslich in Alkohol, schwer löslich in Äther. — Versuche zur Überführung in das entsprechende Senföl: SCH.

β - Methylsulfon - äthylsenföl $C_4H_7O_2NS_2 = CH_3\cdot SO_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot N:CS$. *B.* Aus N.N'-Bis-[β-methylsulfon-äthyl]-thioharnstoff durch Behandlung mit $HgCl_2$ und Wasser (SCHNEIDER, *A.* **386**, 346). — Blättchen (aus Methanol). F: 46—47°. Leicht löslich in Alkohol, schwer in Äther.

2. Aminoderivate der Monooxy-Verbindungen C_3H_8O.

1. *Aminoderivate des Propanols-(1)* $C_3H_8O = CH_3\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot OH$.

2-Amino-propanol-(1), β-Amino-propylalkohol, β-Oxy-isopropylamin C_3H_9ON = $CH_3\cdot CH(NH_2)\cdot CH_2\cdot OH$. *B.* Neben Isopropylamin bei der Reduktion von Acetylcarbinoloxim mit Natriumamalgam in schwach essigsaurer Lösung (GABRIEL, *B.* **49**, 2121). — $C_3H_9ON+HCl$. Blättchen (aus absol. Alkohol + Aceton). F: 86—87,5° (Zers.). — $2C_3H_9ON+2HCl+PtCl_4$. Bräunlichgelbe Blättchen. F: 198—199° (Zers.). Sehr leicht löslich in Wasser, unlöslich in absol. Alkohol.

Trimethyl-[β-oxy-isopropyl]-ammoniumhydroxyd, α-Methyl-cholin $C_6H_{17}O_2N = (CH_3)_3N(OH)\cdot CH(CH_3)\cdot CH_2\cdot OH$. *B.* Das Chlorid entsteht beim Erwärmen von 2-Chlor-propanol-(1) mit alkoh. Trimethylaminlösung auf dem Wasserbad (MENGE, *J. biol. Chem.* **10**, 400). — Chlorid. Hygroskopische Krystallmasse. — $C_6H_{16}ON\cdot Cl + AuCl_3$. Blaßgelber krystallinischer Niederschlag. Sintert von 180° an; F: 198—199,5°. — $2C_6H_{16}ON\cdot Cl + PtCl_4$. Gelbe Krystalle (aus Wasser). Zersetzt sich bei ca. 254—255°. Fast unlöslich in Alkohol, leicht löslich in heißem Wasser.

α-Methyl-cholinchlorid ist wahrscheinlich — nach einer Priv.-Mitt. von MALENGREAU — auch das von MORLEY (*B.* **13**, 1805; vgl. dazu BERLIN, *Z. Biol.* **57**, 16) und MALENGREAU, LEBAILLY (*H.* **67**, 40) aus 1-Chlor-propanol-(2) und 33%iger Trimethylaminlösung bei 100° gewonnene und als Trimethyl-[β-oxy-propyl]-ammoniumchlorid aufgefaßte Produkt, dessen Salze nachstehend aufgeführt sind: Chlorid. Leicht zerfließliche Krystalle (Mo.; MA., L.). Sehr leicht löslich in Alkohol und Wasser, unlöslich in Äther (MA., L.). — $C_6H_{16}ON\cdot Cl + AuCl_3$. Goldgelbe Blättchen (aus Wasser). F: 195—196° (korr.) (MA., L.). Leicht löslich in Alkohol, unlöslich in kaltem Wasser. — $2C_6H_{16}ON\cdot Cl + PtCl_4$. Orangegelbe Oktaeder (aus wäßr. Alkohol). F: 248° (korr.; Zers.) (MA., L.).

Trimethyl-[β-acetoxy-isopropyl]-ammoniumhydroxyd, Essigsäureester des α-Methyl-cholins $C_8H_{19}O_3N = (CH_3)_3N(OH)\cdot CH(CH_3)\cdot CH_2\cdot O\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Das Chlorid entsteht durch Einw. von Essigsäureanhydrid auf Trimethyl-[β-oxy-isopropyl]-ammoniumchlorid (MENGE, *J. biol. Chem.* **13**, 98). — Chlorid. Hygroskopische Krystalle. — $C_8H_{18}O_2N\cdot Cl + AuCl_3$. Blaßgelbe Krystalle. F: 124—125,5° (korr.). — $2C_8H_{18}O_2N\cdot Cl + PtCl_4$. Gelbe Krystalle. F: 222—223° (korr.; Zers.). Unlöslich in Alkohol, löslich in Wasser.

Trimethyl-[β-propionyloxy-isopropyl]-ammoniumhydroxyd, Propionsäureester des α-Methyl-cholins $C_9H_{21}O_3N = (CH_3)_3N(OH)\cdot CH(CH_3)\cdot CH_2\cdot O\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH_3$. *B.* Das Chlorid entsteht aus Trimethyl-[β-oxy-isopropyl]-ammoniumchlorid und Propionylchlorid bei 100° (MENGE, *J. biol. Chem.* **13**, 106). — $C_9H_{20}O_2N\cdot Cl + AuCl_3$. — $2C_9H_{20}O_2N\cdot Cl + PtCl_4$. Krystalle (aus Wasser). Zersetzt sich bei 231—232° (korr.).

Methyläthylessigsäureester des α-Methyl-cholins $C_{11}H_{25}O_3N = (CH_3)_3N(OH)\cdot CH(CH_3)\cdot CH_2\cdot O\cdot CO\cdot CH(CH_3)\cdot CH_2\cdot CH_3$. *B.* Das Chlorid entsteht aus Trimethyl-[β-oxy-isopropyl]-ammoniumchlorid und Methyläthylessigsäurechlorid (MENGE, *J. biol. Chem.* **13**, 106; Priv.-Mitt.). — Das Chlorid zersetzt sich beim Aufbewahren. — $C_{11}H_{24}O_2N\cdot Cl + AuCl_3$. Prismen. F: 72—75°. Leicht löslich in heißem, schwer in kaltem Alkohol und in heißem Wasser, unlöslich in kaltem Wasser. — $2C_{11}H_{24}O_2N\cdot Cl + PtCl_4$. Sintert bei 219°, zersetzt sich bei 228—229° (korr.).

α-Brom-isocapronsäureester des α-Methyl-cholins $C_{12}H_{26}O_3NBr = (CH_3)_3N(OH)\cdot CH(CH_3)\cdot CH_2\cdot O\cdot CO\cdot CHBr\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Das Chlorid entsteht aus Trimethyl-[β-oxy-isopropyl]-ammoniumchlorid und α-Brom-isocapronsäurechlorid (MENGE, *J. biol. Chem.* **13**, 107). — $2C_{12}H_{25}O_2BrN\cdot Cl + PtCl_4$. Mikroskopische Nadeln (aus Wasser). Zersetzt sich bei 226—227° (korr.). Unlöslich in absol. Alkohol und kaltem Wasser, löst sich langsam in heißem Wasser.

Palmitinsäureester des α-Methyl-cholins $C_{22}H_{47}O_3N = (CH_3)_3N(OH)\cdot CH(CH_3)\cdot CH_2\cdot O\cdot CO\cdot [CH_2]_{14}\cdot CH_3$. *B.* Das Chlorid entsteht aus Trimethyl-[β-oxy-isopropyl]-ammoniumchlorid und Palmitylchlorid (MENGE, *J. biol. Chem.* **13**, 108). — $C_{22}H_{46}O_2N\cdot Cl + AuCl_3$. Blaßgelb. F: 72—75°. Leicht löslich in Alkohol, schwer in Wasser und Äther. — $2C_{22}H_{46}O_2N\cdot Cl + PtCl_4$. Zersetzt sich bei 240—241°. Unlöslich in Alkohol und Wasser.

3-Amino-propanol-(1), γ-Amino-propylalkohol, γ-Oxy-propylamin $C_3H_9ON = H_2N\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot OH$ (*S. 288*). Der nach GABRIEL, WEINER (*B.* **21**, 2672) dargestellte γ-Amino-propylalkohol enthält wahrscheinlich auch β-Amino-isopropylalkohol, denn er liefert mit Methyljodid in Gegenwart von Alkali Trimethyl-[γ-oxy-propyl]-ammoniumjodid und Trimethyl-[β-oxy-propyl]-ammoniumjodid (BERLIN, *Z. Biol.* **57**, 13, 24).

γ-Dimethylamino-propylalkohol, Dimethyl-[γ-oxy-propyl]-amin $C_5H_{13}ON = (CH_3)_2N\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot OH$. *B.* Durch Verseifung von Benzoesäure-[γ-dimethylamino-propyl]-ester mit wäßrig-alkoholischer Natronlauge auf dem Wasserbade (v. BRAUN, *B.* **49**, 969). — Basisch riechende Flüssigkeit. Kp: 163—164°. Mit Wasser mischbar.

Methyl-[γ-dimethylamino-propyl]-äther, Dimethyl-[γ-methoxy-propyl]-amin $C_6H_{15}ON = (CH_3)_2N\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot O\cdot CH_3$. *B.* Aus Methyl-[γ-jod-propyl]-äther und 2 Mol Dimethylamin in Alkohol bei 100° (CLARKE, *Soc.* **103**, 1702). — Kp_{765}: 129—130°. $D_4^{19,7}$: 0,8123. $n_\alpha^{19,7}$: 1,4091; $n_\gamma^{19,7}$: 1,4224. Mit Wasser unbegrenzt mischbar. — Geschwindigkeit der Reaktion mit Bromessigsäureäthylester in absol. Alkohol bei 0°: C., *Soc.* **103**, 1695. — Pikrat. F: 203—204°.

Trimethyl-[γ-oxy-propyl]-ammoniumhydroxyd, γ-Homocholin $C_6H_{17}O_2N$ = $(CH_3)_3N(OH)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot OH$ *(S. 288)*. Die von PARTHEIL (*A.* **268**, 184) durch Umsetzung von γ-Chlor-propylalkohol mit Trimethylamin erhaltene Verbindung, deren Chloraurat bei 180° schmilzt, ist das Chlorid des γ-Homocholins; die durch mehrtägiges Kochen von Trimethyl-[γ-jod-propyl]-ammoniumjodid mit $AgNO_3$-Lösung erhaltene Verbindung (P., *A.* **268**, 175), deren Chloraurat bei 162° schmilzt, hat sich als Trimethyl-[β-oxy-propyl]-ammoniumhydroxyd (S. 437) erwiesen (BERLIN, *Z. Biol.* **57**, 8; vgl. MALENGREAU, LEBAILLY, *H.* **67**, 36).

B. Das Chlorid entsteht durch Erhitzen von γ-Chlor-propylalkohol mit alkoh. Trimethylaminlösung auf 100° (PARTHEIL, *A.* **268**, 184; MALENGREAU, LEBAILLY, *H.* **67**, 38; BERLIN, *Z. Biol.* **57**, 19). Das Jodid entsteht durch Einw. von Methyljodid auf γ-Amino-propylalkohol in Gegenwart von Alkali (B., *Z. Biol.* **57**, 13, 24). Das Jodid entsteht aus Methyljodid und γ-Dimethylamino-propylalkohol (v. BRAUN, *B.* **49**, 970). Die freie Ammoniumbase erhält man durch Behandlung des Chlorids mit frischgefälltem Silberoxyd (M., L., *H.* **67**, 39). — Sirup, der beim Trocknen über Natronkalk allmählich krystallisiert (M., L.). — Zerfällt in der Wärme in Trimethylamin und Trimethylenglykol (M., L.). Gibt mit Permanganat β-Dimethylamino-propionsäure-hydroxymethylat (S. 499) (B., *Z. Biol.* **57**, 30). Verhalten gegen Alkaloidreagenzien: B., *Z. Biol.* **57**, 45. — Physiologische Wirkung: B., *C.* **1910** II, 1766; *Z. Biol.* **57**, 54. — $C_6H_{16}ON\cdot Cl$. Zerfließliche prismatische Krystalle (aus absol. Alkohol) (M., L., *H.* **67**, 38). Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol. — $C_6H_{16}ON\cdot I$. F: 195° (v. BR., *B.* **49**, 970). Schwer löslich in Alkohol. — $C_6H_{16}ON\cdot Cl + AuCl_3$. Gelbe Blättchen (aus Wasser oder verd. Salzsäure). F: 183° (korr.) (M., L.), 193° (B., *Z. Biol.* **57**, 21; v. BR., *B.* **49**, 970). — $C_6H_{16}ON\cdot Cl + 6HgCl_2$. Krystalle. F: 208° (B., *Z. Biol.* **57**, 23). — $2C_6H_{16}ON\cdot Cl + PtCl_4$. Orangegelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 227—228° (korr.; Zers.) (M., L.), 237° (B.), 236° (v. BR.). Unlöslich in absol. Alkohol, löslich in Wasser (M., L.). — Das Pikrat schmilzt bei 255° und explodiert bei weiterem Erhitzen (B., *Z. Biol.* **57**, 23).

„γ-Homocholinäther" $C_{12}H_{32}O_3N_2$ = $[(CH_3)_3N(OH)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2]_2O$. *B.* Das Chlorid entsteht in geringer Menge neben γ-Homocholinchlorid bei der Einw. von Trimethylamin auf γ-Chlor-propylalkohol (BERLIN, *C.* **1911** I, 475; *Z. Biol.* **57**, 36). — Verhalten gegen Alkaloidreagenzien: B., *Z. Biol.* **57**, 39. — $C_{12}H_{30}ON_2Cl_2 + 2AuCl_3$. F: 230—232° (Zers.). Sehr wenig löslich in heißem Wasser. — $C_{12}H_{30}ON_2Cl_2 + PtCl_4$. F: 253—254°. Sehr wenig löslich in Wasser.

γ-Diäthylamino-propylalkohol, Diäthyl-[γ-oxy-propyl]-amin $C_7H_{17}ON = (C_2H_5)_2N\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot OH$ *(S. 288)*. *B.* Durch Verseifung von Benzoesäure-[γ-diäthylamino-propyl]-ester mit wäßrig-alkoholischer Natronlauge auf dem Wasserbade (v. BRAUN, *B.* **49**, 970). — Kp_{20}: 84°.

Methyl-diäthyl-[γ-oxy-propyl]-ammoniumhydroxyd $C_8H_{21}O_2N = (C_2H_5)_2N(CH_3)(OH)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot OH$. — Jodid $C_8H_{20}ON\cdot I$. *B.* Aus Diäthyl-[γ-oxy-propyl]-amin und Methyljodid (v. BRAUN, *B.* **49**, 970). F: 175°. Leicht löslich in Alkohol.

Dimethyl-[γ-oxy-propyl]-allyl-ammoniumhydroxyd $C_8H_{19}O_2N$ = $CH_2{:}CH\cdot CH_2\cdot N(CH_3)_2(OH)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot OH$. *B.* Das Jodid entsteht aus Dimethyl-[γ-oxy-propyl]-amin und Allyljodid in Äther (v. BRAUN, MÜLLER, *B.* **50**, 290). — Physiologisches Verhalten: v. B., M., *B.* **50**, 291. — Das Chlorid ist ölig. — $C_8H_{18}ON\cdot I$. Krystalle (aus Alkohol + Äther). F: 57—58°. — $2C_8H_{18}ON\cdot Cl + PtCl_4$. F: 182°. Leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol.

3-Amino-propanthiol-(1), γ-Amino-propylmercaptan, γ-Mercapto-propylamin C_3H_9NS = $H_2N\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot SH$ *(S. 288)*. *B.* γ-Amino-propylmercaptan entsteht beim Erhitzen von Trimethylensulfid mit 10%igem alkoh. Ammoniak auf 200° im Rohr (GRISCHKEWITSCH-TROCHIMOWSKI, Ж. **48**, 890; *C.* **1923** III, 773). Das Hydrochlorid entsteht durch 3-stdg. Erhitzen von 10 g [γ-Mercapto-propyl]-phthalimid mit je 40 cm³ Eisessig und rauchender Salzsäure auf 150° (GABRIEL, *B.* **49**, 1113). Die freie Base erhält man aus dem Hydrochlorid und Natriummethylatlösung (GA.). — Lockere Krystallmasse (durch Vakuumsublimation). Riecht gleichzeitig amin- und mercaptanähnlich; F: 112—113°; leicht löslich in Wasser mit stark alkal. Reaktion (GA.). — $2C_3H_9NS + 2HCl + PtCl_4$. Hellorange. Zersetzt sich bei 155—160°; sehr wenig löslich in den üblichen Lösungsmitteln (GR.-TR.).

Methyl-[γ-amino-propyl]-sulfid, γ-Methylmercapto-propylamin $C_4H_{11}NS = CH_3\cdot S\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot NH_2$. *B.* Aus Methyl-[γ-phthalimido-propyl]-sulfid durch aufeinanderfolgende Behandlung mit Natronlauge und mit Salzsäure (SCHNEIDER, *A.* **375**, 245). — Flüssig. Kp: 170°. Mischbar mit Wasser, Alkohol, Äther. Mit Wasserdampf flüchtig. Zeigt in unverdünntem Zustand piperidinähnlichen, in wäßr. Lösung an Krebse und Hummern erinnernden Geruch. — Liefert mit Methyljodid in Alkohol in Gegenwart von Natriummethylat Trimethyl-[γ-methylmercapto-propyl]-ammoniumjodid und die Verbindung $C_8H_{21}NI_2S$ (S. 435). — Greift Kork und die Haut heftig an. — $C_4H_{11}NS + HCl$. Hygroskopische Nädelchen. F: 136°. Sehr leicht löslich in Wasser, Alkohol, schwer in Aceton. — Oxalat $2C_4H_{11}NS +$

$C_2H_2O_4$. Krystalle. Zersetzt sich bei 208°. — Pikrat $C_4H_{11}NS + C_6H_3O_7N_3$. F: 126—127°. — Pikrolonat $C_4H_{11}NS + C_{10}H_8O_5N_4$. F: 184—185°.

Methyl-[γ-amino-propyl]-sulfoxyd $C_4H_{11}ONS = CH_3 \cdot SO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot NH_2$. *B.* Aus Methyl-[γ-amino-propyl]-sulfid durch Oxydation mit H_2O_2 (SCHNEIDER, *A.* **386**, 343). — Das Hydrochlorid ist außerordentlich hygroskopisch. — Oxalat $2C_4H_{11}ONS + C_2H_2O_4$. Blättchen. F: 197°. Sehr leicht löslich in Wasser, sehr wenig in Alkohol. — Pikrat. F: 143°. — Pikrolonat. F: 210° (Zers.).

Methyl-[γ-amino-propyl]-sulfon, γ-Methylsulfon-propylamin $C_4H_{11}O_2NS = CH_3 \cdot SO_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot NH_2$. *B.* Aus Cheirolin (S. 436) bei der Hydrolyse mit verd. Natronlauge oder verd. Salzsäure (SCHNEIDER, *B.* **41**, 4468; **42**, 3419; *A.* **375**, 225). Bei der Oxydation von Methyl-[γ-amino-propyl]-sulfid mit $KMnO_4$ in salzsaurer Lösung (SCH., *A.* **375**, 251). — Sehr hygroskopische Krystalle. F: 44°. Kp_6: 165—168°. Sehr leicht löslich in Wasser mit stark alkal. Reaktion, leicht in Alkohol, unlöslich in Äther. — Das Hydrochlorid gibt mit $KMnO_4$ in siedendem Wasser β-Methylsulfon-propionsäure (SCH., *A.* **375**, 233). Beim Erhitzen mit rauchender Salpetersäure auf 200° entsteht Methansulfonsäure (SCH., *A.* **375**, 234). Verhalten gegen Jodwasserstoffsäure und roten Phosphor: SCH., *A.* **375**, 232. Durch Einw. von Methyljodid in Gegenwart von Natriummethylat in Methanol entsteht Trimethyl-[γ-methylsulfon-propyl]-ammoniumjodid (SCH., *B.* **41**, 4469; *A.* **375**, 229). — $C_4H_{11}O_2NS + HCl$. Prismatische Krystalle (aus Alkohol). F: 146°. Sehr leicht löslich in Wasser; löslich in kaltem Alkohol ca. 1:200, in siedendem Alkohol 1:25. — Chloraurat. Gelbe Krystalle. Sehr leicht löslich in Wasser, leicht in Alkohol. — $2C_4H_{11}O_2NS + 2HCl + PtCl_4$. Orangefarbene Blätter (aus Wasser durch absol. Alkohol). Zersetzt sich bei 234°. Sehr leicht löslich in Wasser. — Pikrat $C_4H_{11}O_2NS + C_6H_3O_7N_3$. F: 190—192°. — Pikrolonat $C_4H_{11}O_2NS + C_{10}H_8O_5N_4$. F: 216°.

Trimethyl-[γ-methylmercapto-propyl]-ammoniumhydroxyd $C_7H_{19}ONS = CH_3 \cdot S \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot N(CH_3)_3 \cdot OH$. — Jodid $C_7H_{18}SN \cdot I$. *B.* Neben der Verbindung $C_8H_{21}NI_2S$ (s. u.) bei der Einw. von überschüssigem Methyljodid auf Methyl-[γ-amino-propyl]-sulfid in Gegenwart von Natriummethylat in Alkohol (SCHNEIDER, *A.* **375**, 249). Blättchen (aus Alkohol). Zersetzt sich bei 217°. Leicht löslich in Wasser.

Trimethyl-[γ-methylsulfon-propyl]-ammoniumhydroxyd $C_7H_{19}O_3NS = CH_3 \cdot SO_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot N(CH_3)_3 \cdot OH$. — Jodid $C_7H_{18}O_2SN \cdot I$. *B.* Aus Methyl-[γ-amino-propyl]-sulfon und Methyljodid in Gegenwart von Natriumäthylat in Alkohol oder von Natriummethylat in Methanol (SCHNEIDER, *B.* **41**, 4469; *A.* **375**, 229). Schüppchen (aus Alkohol oder Essigsäureanhydrid). F: 150—152°. Sehr leicht löslich in Wasser, ziemlich schwer in siedendem, fast unlöslich in kaltem Alkohol.

Verbindung $C_8H_{21}NI_2S = (CH_3)_2SI \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot N(CH_3)_3I$. *B.* Neben Trimethyl-[γ-methylmercapto-propyl]-ammoniumjodid bei der Einw. von überschüssigem Methyljodid auf Methyl-[γ-amino-propyl]-sulfid in Gegenwart von Natriummethylat in Alkohol (SCHNEIDER, *A.* **375**, 249). Aus Trimethyl-[γ-methylmercapto-propyl]-ammoniumjodid und Methyljodid in Alkohol (SCH.). — Prismatische Nadeln (aus Alkohol). Zersetzt sich bei 246°. Sehr leicht löslich in Wasser, sehr wenig in siedendem Alkohol. — Geht bei längerem Kochen mit Alkohol in Trimethyl-[γ-methylmercapto-propyl]-ammoniumjodid über.

γ-Formamino-propylmercaptan, [γ-Mercapto-propyl]-formamid $C_4H_9ONS = HS \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CHO$. *B.* Aus γ-Amino-propylmercaptan und Methylformiat in Methanol bei 100° (GABRIEL, *B.* **49**, 1113). — Öl. Leicht löslich in Wasser. — Liefert beim Kochen mit P_2O_5 in Benzol Dihydro-1.3-thiazin.

N.N'-Bis-[γ-methylsulfon-propyl]-harnstoff, Cheirol $C_9H_{20}O_5N_2S_2 = (CH_3 \cdot SO_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot NH)_2CO$. *B.* Durch Einw. von HgO in heißem Wasser auf Cheirolin (WAGNER, *Ch. Z.* **32**, 77; SCHNEIDER, *A.* **375**, 236) oder auf N.N'-Bis-[γ-methylsulfon-propyl]-thioharnstoff (SCH.). — Nadeln (aus Alkohol oder Wasser). F: 172° (SCH.), 172,5° (W.). Ziemlich leicht löslich in Wasser, sehr wenig in kaltem, ziemlich in heißem Alkohol (SCH.).

N-[γ-Methylsulfon-propyl]-thiocarbamidsäure-O-methylester $C_6H_{13}O_3NS_2 = CH_3 \cdot SO_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CS \cdot O \cdot CH_3$. *B.* Aus Cheirolin und Methanol bei 120° (SCHNEIDER, CLIBBENS, HÜLLWECK, STEIBELT, *B.* **47**, 1255). — Spieße (aus Wasser oder Alkohol). F: 86°. — $AgC_6H_{12}O_3NS_2$. Gelbliche Tafeln (aus Chloroform durch Zusatz von Alkohol oder Äther). F: 141°.

N-[γ-Methylsulfon-propyl]-thiocarbamidsäure-O-äthylester $C_7H_{15}O_3NS_2 = CH_3 \cdot SO_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CS \cdot O \cdot C_2H_5$. *B.* Aus Cheirolin und absol. Alkohol bei 120° (SCHNEIDER, CLIBBENS, HÜLLWECK, STEIBELT, *B.* **47**, 1254). — Nadeln (aus Wasser). F: 71°. Leicht löslich in Alkohol, Benzol, Chloroform, schwer in Äther, kaltem Wasser, unlöslich in Ligroin. — Das Silbersalz gibt mit Acetobromglucose die Verbindung $CH_3 \cdot SO_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot N : C(O \cdot C_2H_5) \cdot S \cdot C_6H_7O_5(CO \cdot CH_3)_4$ (Syst. No. 2451) (SCH., C., H., ST., *B.* **47**, 1264). — $AgC_7H_{14}O_3NS_2$. Nadeln (aus Chloroform + Alkohol). F: 150°.

N-[γ-Methylsulfon-propyl]-thioharnstoff $C_5H_{12}O_2N_2S_2 = CH_3\cdot SO_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot NH\cdot CS\cdot NH_2$. *B.* Aus Cheirolin und alkoh. Ammoniak (SCHNEIDER, *A.* **375**, 237). — Mikroskopische Krystalle. F: 116°. Fast unlöslich in kaltem Alkohol.

N.N'-Bis-[γ-methylmercapto-propyl]-thioharnstoff $C_9H_{20}N_2S_3 = (CH_3\cdot S\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot NH)_2CS$. *B.* Aus Methyl-[γ-amino-propyl]-sulfid durch Umsetzung mit CS_2 in absol. Alkohol und Kochen des entstandenen Dithiocarbamats mit Wasser (SCHNEIDER, *A.* **375**, 249). — Tafeln (aus Äther). F: 55—56°. Fast unlöslich in heißem Wasser.

N-[γ-Methylmercapto-propyl]-N'-[γ-methylsulfon-propyl]-thioharnstoff $C_9H_{20}O_2N_2S_3 = CH_3\cdot S\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot NH\cdot CS\cdot NH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot SO_2\cdot CH_3$. *B.* Aus Methyl-[γ-amino-propyl]-sulfid und Cheirolin in alkoh. Lösung (SCHNEIDER, *A.* **375**, 250). — Nadeln oder Blättchen (aus verd. Alkohol). F: 59°. Schwer löslich in Wasser und Äther, leichter in Alkohol.

N.N'-Bis-[γ-methylsulfon-propyl]-thioharnstoff $C_9H_{20}O_4N_2S_3 = (CH_3\cdot SO_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot NH)_2CS$. *B.* Aus Cheirolin durch Einw. von HgO in Wasser bei 50—60° (SCHNEIDER, *A.* **375**, 236). Aus Cheirolin und Methyl-[γ-amino-propyl]-sulfon in absol. Alkohol (SCH.). Aus Methyl-[γ-amino-propyl]-sulfon durch Umsetzung mit CS_2 in absol. Alkohol und Kochen des entstandenen Dithiocarbamats mit Wasser (SCH.). — Prismatische Nädelchen (aus Wasser). F: 125—126°.

γ-Methylsulfon-propylsenföl, Cheirolin $C_5H_9O_2NS_2 = CH_3\cdot SO_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot N{:}CS$. Zur Konstitution vgl. SCHNEIDER, *B.* **42**, 3416; *A.* **375**, 207. — *V.* Findet sich in Form des „Senfölglucosids" Glucocheirolin (vgl. Syst. No. 2451) in den Goldlacksamen (Cheirantus cheiri) und in den Samen von Erysimum arkansanum (WAGNER, *Ch. Z.* **32**, 76; SCHN., *B.* **41**, 4466; *A.* **375**, 220; SCHN., LOHMANN, *B.* **45**, 2954; SCHN., SCHÜTZ, *B.* **46**, 2634). — *B.* Aus Methyl-[γ-amino-propyl]-sulfon durch Umsetzung mit CS_2 in Alkohol, Fällung des entstandenen Dithiocarbamats mit $HgCl_2$ und Kochen des erhaltenen Quecksilbersalzes mit Wasser (SCHN., *A.* **375**, 252). Aus Glucocheirolin durch Einw. von Sodalösung (W.; SCHN., *B.* **41**, 4466; *A.* **375**, 220). Die Silbersulfatverbindung entsteht bei der Einw. von $AgNO_3$ auf Glucocheirolin in Wasser (SCHN., LOH., *B.* **45**, 2958; SCHN., SCHÜTZ, *B.* **46**, 2638). Cheirolin entsteht durch Einw. von Myrosin auf Glucocheirolin (SCHN., LOH., *B.* **45**, 2955; SCHN., SCHÜTZ, *B.* **46**, 2640). — Isolierung aus entfetteten Goldlacksamen durch Schütteln mit Äther und 5%iger Sodalösung: SCHN., *A.* **375**, 220. — Rhombisch-pyramidale Prismen (aus Äther); F: 47—48° (SCHN., *A.* **375**, 223), 46—48° (W., *Ch. Z.* **32**, 77). Siedet unter 3 mm Druck bei ca. 200°; zersetzt sich bei der Destillation unter höherem Druck (SCHN.). Leicht löslich in Alkohol, Chloroform, Essigester (W.; SCHN.); fast unlöslich in Wasser und Petroläther (W.); schwer löslich in Äther, unlöslich in Ligroin, löslich in ca. 70 Tln. Wasser von 50° (SCHN.). — Gibt bei der Behandlung mit verd. Salzsäure oder verd. Natronlauge Methyl-[γ-amino-propyl]-sulfon, CO_2 und H_2S (SCHN., *B.* **41**, 4468; **42**, 3419; *A.* **375**, 225). Liefert mit absolut-alkoholischem Ammoniak N-[γ-Methylsulfon-propyl]-thioharnstoff (SCHN., *A.* **375**, 237). Geht bei Einw. von ½ Mol HgO in Wasser von 50—60° in N.N'-Bis-[γ-methylsulfon-propyl]-thioharnstoff, bei Einw. von 1,1 Mol HgO in Wasser von 100° in N.N'-Bis-[γ-methylsulfon-propyl]-harnstoff über (W., *Ch. Z.* **32**, 77; SCHN., *A.* **375**, 236). Gibt mit absol. Alkohol bei 120° N-[γ-Methylsulfon-propyl]-thiocarbamidsäure-O-äthylester (SCHN., CLIBBENS, HÜLLWECK, STEIBELT, *B.* **47**, 1254). — Ist geruchlos; der Dampf reizt die Schleimhäute stark (SCHN., *A.* **375**, 223). — Verbindung von Cheirolin mit Silbersulfat $C_5H_9O_2NS_2 + Ag_2SO_4 + H_2O$. *B.* s. oben. Feine federförmige Nädelchen oder mikrokrystallinisches Pulver. Zersetzt sich bei 154° unter Schwärzung (SCHN., SCHÜTZ, *B.* **46**, 2638). Färbt sich im Sonnenlicht violett, dann schwarz. Leicht löslich in wäßr. Ammoniak; die Lösung zersetzt sich allmählich.

Thiokohlensäure-O.S-diäthylester-[γ-methylsulfon-propylimid] $C_9H_{19}O_3NS_2 = CH_3\cdot SO_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot N{:}C(S\cdot C_2H_5)\cdot O\cdot C_2H_5$. *B.* Aus dem Silbersalz des N-[γ-Methylsulfon-propyl]-thiocarbamidsäure-O-äthylesters und siedendem Äthyljodid (SCHNEIDER, CLIBBENS, HÜLLWECK, STEIBELT, *B.* **47**, 1254). — Nadeln (aus Wasser). F: 43°. Sehr leicht löslich in organischen Lösungsmitteln.

2.3-Diamino-propanol-(1), β.γ-Diamino-propylalkohol $C_3H_{10}ON_2 = H_2N\cdot CH_2\cdot CH(NH_2)\cdot CH_2\cdot OH$.

a) Inaktive Form. *B.* Aus dem inaktiven Methyl-[β.γ-diamino-propyl]-äther durch Erhitzen mit Bromwasserstoffsäure (D: 1,49) unter Rückfluß (ABDERHALDEN, EICHWALD, *B.* **49**, 2101). — Gibt mit bei 0° gesättigter Bromwasserstoffsäure bei 140—150° im Rohr 3-Brom-1.2-diamino-propan. — $C_3H_{10}ON_2 + 2HBr$. Krystalle (aus Wasser). F: ca. 198°. Bräunt sich allmählich beim Aufbewahren.

b) Rechtsdrehende Form. *B.* Aus rechtsdrehendem Methyl-[β.γ-diamino-propyl]-äther durch Kochen mit Bromwasserstoffsäure (D: 1,49) (A., Ei., *B.* **49**, 2102). — $C_3H_{10}ON_2 + 2HBr$. F: 198°. $[\alpha]_D^{18}$: +5,20° (in Wasser; p = 9,5).

c) Linksdrehende Form. *B.* Aus linksdrehendem Methyl-[β.γ-diamino-propyl]-äther durch Kochen mit Bromwasserstoffsäure (D: 1,49) (A., Ei., *B.* **49**, 2102). — $C_3H_{10}ON_2 + 2HBr$. $[\alpha]_D^{18}$: —1,99° (in Wasser; p = 11).

Methyl-[β.γ-diamino-propyl]-äther $C_4H_{12}ON_2 = H_2N \cdot CH_2 \cdot CH(NH_2) \cdot CH_2 \cdot O \cdot CH_3$.

a) Inaktive Form. *B.* Man erhitzt Methyl-[β.γ-dibrom-propyl]-äther mit alkoh. Ammoniak im Autoklaven auf 90—100° (Abderhalden, Eichwald, *B.* **49**, 2099). — Kp: 165—180°. Raucht schwach an der Luft und zieht CO_2 an. — Läßt sich durch α-Brom-d-campher-π-sulfonsäure in die opt.-akt. Komponenten spalten. — $C_4H_{12}ON_2 + 2HBr$. Krystalle. F: 247°.

b) Rechtsdrehende Form. *B.* Aus der inaktiven Form durch Spaltung mit α-Brom-d-campher-π-sulfonsäure in Alkohol; das Salz der rechtsdrehenden Form ist schwerer löslich als das der linksdrehenden (A., Ei., *B.* **49**, 2100). — $[\alpha]_D^{18}$: +8,19° (in Wasser; p = 9). — $C_4H_{12}ON_2 + 2HBr$. F: 244°. $[\alpha]_D^{18}$: +9,04° (in Wasser; p = 9).

c) Linksdrehende Form. *B.* s. bei der rechtsdrehenden Form. — $C_4H_{12}ON_2 + 2HBr$. F: 243°; $[\alpha]_D^{18}$: —2,51° (in Wasser; p = 8,5); in einem Fall wurde $[\alpha]_D^{18}$: —5,82° (in Wasser; p = 10,5) gefunden (A., Ei., *B.* **49**, 2101).

2. ***Aminoderivate des Propanols-(2)*** $C_3H_8O = (CH_3)_2CH \cdot OH$.

1-Amino-propanol-(2), β-Amino-isopropylalkohol, β-Oxy-propylamin $C_3H_9ON = CH_3 \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot NH_2$ *(S. 289)*. *B.* Aus [β-Oxy-propyl]-benzamid durch Erhitzen mit Salzsäure auf 150° (Jacobs, Heidelberger, *J. biol. Chem.* **21**, 424 Anm.). Aus [β-Phthalimido-isopropyl]-acetat durch Kochen mit 20%iger Salzsäure (Gabriel, Ohle, *B.* **50**, 808). Aus [β-Phthalimido-isopropyl]-benzoat durch Kochen mit 20%iger Salzsäure und Eisessig oder durch aufeinanderfolgende Behandlung mit siedender alkoholischer Kalilauge und mit siedender 20%iger Salzsäure (G., O., *B.* **50**, 811). — $C_3H_9ON + HCl$. Krystalle (aus Alkohol + Essigester). F: 72,5—74° (G., O.).

Trimethyl-[β-oxy-propyl]-ammoniumhydroxyd, β-Homocholin $C_6H_{17}O_2N = CH_3 \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot N(CH_3)_3 \cdot OH$ *(S. 289)*. Ist die aus Trimethyl-[γ-jod-propyl]-ammoniumjodid und Silbernitratlösung erhaltene und als Trimethyl-[γ-oxy-propyl]-ammoniumhydroxyd *(S. 288)* formulierte Verbindung von Partheil (*A.* **268**, 175) (Berlin, *Z. Biol.* **57**, 8). Das im *Hptw.* beschriebene Trimethyl-[β-oxy-propyl]-ammoniumhydroxyd ist wahrscheinlich Trimethyl-[β-oxy-isopropyl]-ammoniumhydroxyd (s. d., S. 433). — *B.* Das Jodid entsteht neben Trimethyl-[γ-oxy-propyl]-ammoniumjodid durch Einw. von Methyljodid auf (Aminoisopropylalkohol enthaltenden?) γ-Amino-propylalkohol in Gegenwart von Alkali (B., *Z. Biol.* **57**, 13, 24). — Gibt bei der Oxydation mit $Ca(MnO_4)_2$ Betain (B., *Z. Biol.* **57**, 34). — Physiologisches Verhalten: Berlin, *Z. Biol.* **57**, 69. — $C_6H_{16}ON \cdot Cl + AuCl_3$. Goldgelbe Blättchen (aus Wasser). F: 163° (B., *Z. Biol.* **57**, 29).

β-Chloracetamino-isopropylalkohol $C_5H_{10}O_2NCl = CH_3 \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_2Cl$. *B.* Aus β-Amino-isopropylalkohol und Chloracetylchlorid (Jacobs, Heidelberger, *J. biol. Chem.* **21**, 424). — Krystalle. F: 33—34,5° (korr.). $Kp_{0,6}$: 131—132° (korr.).

3-Chlor-1-amino-propanol-(2) $C_3H_8ONCl = CH_2Cl \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot NH_2$ *(S. 291)*. Zur Konstitution vgl. Gabriel, Ohle, *B.* **50**, 823. — *B.* Beim Kochen von [γ-Chlor-β-oxy-propyl]-phthalimid mit 20%iger Salzsäure (G., O., *B.* **50**, 822). — $C_3H_8ONCl + HCl$. Drei- und sechsseitige Plättchen (aus absol. Alkohol). F: 103—104°. — $2C_3H_8ONCl + 2HCl + PtCl_4$. Nadeln. F: 214—216° (Zers.). Sehr leicht löslich in Wasser. — Oxalat $2C_3H_8ONCl + C_2H_2O_4$. F: 181° (Zers.). — Pikrat $C_3H_8ONCl + C_6H_3O_7N_3$. F: 159,5—160,5°.

1-Amino-propanthiol-(2), β-Amino-isopropylmercaptan, β-Mercapto-propylamin $C_3H_9NS = CH_3 \cdot CH(SH) \cdot CH_2 \cdot NH_2$ *(S. 290)*. *B.* Bei 100-stdg. Kochen von 2-Mercapto-5-methyl-thiazolin mit 20 Tln. 20%iger Salzsäure (Mylius, *B.* **49**, 1096). Die freie Base erhält man aus dem Hydrochlorid durch Umsetzung mit der berechneten Menge Natriummethylat in Methanol (Gabriel, *B.* **49**, 1112). — Krystalle (durch Sublimation). F: 63—65°; riecht gleichzeitig nach Amin und Mercaptan; leicht löslich in Wasser mit stark alkal. Reaktion (G.). — Gibt mit Phthalsäureanhydrid bei 150—180° [β-Mercapto-propyl]-phthalimid (M.).

Methyl-[β-amino-isopropyl]-sulfid, β-Methylmercapto-propylamin $C_4H_{11}NS = CH_3 \cdot CH(S \cdot CH_3) \cdot CH_2 \cdot NH_2$. *B.* Man erwärmt Methyl-[β-phthalimido-isopropyl]-sulfid erst mit Natronlauge, dann mit rauchender Salzsäure (Mylius, *B.* **49**, 1099). — Leicht bewegliche Flüssigkeit von aminartigem Geruch. Kp_{763}: 158°. Mischbar mit Wasser, Alkohol, Essigester und Äther, nicht in jedem Verhältnis mit Petroläther. Reagiert stark alkalisch und

nimmt aus der Luft CO_2 auf. — Gibt mit $Ba(MnO_4)_2$ in Wasser Methyl-[β-amino-isopropyl]-sulfon. — Hydrochlorid. Sehr hygroskopisch. — Pikrat $C_4H_{11}NS + C_6H_3O_7N_3$. F: 133° bis 134°.

Methyl-[β-amino-isopropyl]-sulfon, β-Methylsulfon-propylamin $C_4H_{11}O_2NS$ = $CH_3 \cdot CH(SO_2 \cdot CH_3) \cdot CH_2 \cdot NH_2$. *B.* Aus Methyl-[β-amino-isopropyl]-sulfid und $Ba(MnO_4)_2$ in Wasser (MYLIUS, *B.* **49**, 1100). — Fast farbloses Öl. Kp_4: ca. 140°. Löslich in Wasser mit alkal. Reaktion. Nicht flüchtig mit Wasserdampf. Zieht CO_2 aus der Luft an. — $C_4H_{11}O_2NS + HCl$. Nadeln (aus Alkohol). F: 111—112°. — Chloraurat. Gelbe, schwer lösliche Nadeln. — Oxalat $2C_4H_{11}O_2NS + C_2H_2O_4$. Nadeln. F: 181—182° (Zers.). Leicht löslich in Wasser. — Pikrat $C_4H_{11}O_2NS + C_6H_3O_7N_3$. F: 160—161°.

Äthyl-[β-amino-isopropyl]-sulfid, β-Äthylmercapto-propylamin $C_5H_{13}NS = CH_3 \cdot CH(S \cdot C_2H_5) \cdot CH_2 \cdot NH_2$. *B.* Man behandelt [β-Mercapto-propyl]-phthalimid mit Äthyljodid und Natriumäthylat in Alkohol und erwärmt das Reaktionsprodukt erst mit Natronlauge, dann mit konz. Salzsäure (MYLIUS, *B.* **49**, 1101). — Kp_{756}: 170—171°. — Pikrat $C_5H_{13}NS + C_6H_3O_7N_3$. Sintert von ca. 127° an, F: 131—132°.

Trimethyl-[β-methylmercapto-propyl]-ammoniumhydroxyd $C_7H_{19}ONS = CH_3 \cdot CH(S \cdot CH_3) \cdot CH_2 \cdot N(CH_3)_3 \cdot OH$. — Jodid $C_7H_{18}SN \cdot I$. *B.* Aus Methyl-[β-amino-isopropyl]-sulfid und Methyljodid (MYLIUS, *B.* **49**, 1100). Prismen. Schmilzt nach vorherigem Erweichen bei 162—163° zu einer braunen Flüssigkeit. Leicht löslich in Wasser.

β-Formamino-isopropylmercaptan, [β-Mercapto-propyl]-formamid $C_4H_9ONS = CH_3 \cdot CH(SH) \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CHO$. *B.* Aus β-Amino-isopropylmercaptan und Methylformiat in Methanol bei 100° (GABRIEL, *B.* **49**, 1112). — Neutrales, in Wasser lösliches Öl. — Liefert mit P_2O_5 in siedendem Benzol 5-Methyl-thiazolin.

β-Methylmercapto-propylsenföl $C_5H_9NS_2 = CH_3 \cdot CH(S \cdot CH_3) \cdot CH_2 \cdot N{:}CS$. *B.* Aus β-Methylmercapto-propylamin mit CS_2 und $HgCl_2$ (MYLIUS, *B.* **49**, 1100). — Öl von typischem Senfölgeruch. Zersetzt sich größtenteils bei der Destillation. — Liefert mit Anilin N-[β-Methylmercapto-propyl]-N'-phenyl-thioharnstoff.

3. *Aminoderivate von Propanolen, bei welchen es unbestimmt ist, ob sie vom Propanol-(1) oder vom Propanol-(2) abzuleiten sind.*

3-Chlor-2-amino-propanol-(1) oder 3-Chlor-1-amino-propanol-(2) C_3H_8ONCl = $CH_2Cl \cdot CH(NH_2) \cdot CH_2 \cdot OH$ oder $CH_2Cl \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot NH_2$ *(S. 291)*. Ist als 3-Chlor-1-amino-propanol-(2) (S. 437) erkannt worden (GABRIEL, OHLE, *B.* **50**, 823).

Verbindung $C_9H_{16}O_3NCl = CH_2Cl \cdot CH[N{:}C(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5] \cdot CH_2 \cdot OH$ oder $CH_2Cl \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot N{:}C(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ *(S. 291)* besitzt die zweite Formel (vgl. GABRIEL, OHLE, *B.* **50**, 823).

3. Aminoderivate der Monooxy-Verbindungen $C_4H_{10}O$.

1. *Aminoderivate des Butanols-(1)* $C_4H_{10}O = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot OH$.

2-Amino-butanol-(1), β-Amino-butylalkohol $C_4H_{11}ON = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH(NH_2) \cdot CH_2 \cdot OH$ *(S. 291)*. *B.* Aus 1-Isobutyloxy-2-amino-butan durch Eindampfen mit verd. Salzsäure (BLAISE, PICARD, *A. ch.* [8] **26**, 273). — $C_4H_{11}ON + HCl$. Zerfließliche Nadeln (aus absol. Alkohol). — $2C_4H_{11}ON + 2HCl + PtCl_4 + H_2O$. Gelbe Blättchen. F: 189—190° (Zers.). Ziemlich löslich in Wasser, sehr leicht in Alkohol.

1-Isobutyloxy-2-amino-butan $C_8H_{19}ON = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH(NH_2) \cdot CH_2 \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Neben anderen Verbindungen bei der Einw. von Natriumamalgam auf das Oxim des 1-Isobutyloxy-butanons-(2) (BLAISE, PICARD, *A. ch.* [8] **26**, 271). — Dickflüssig. Riecht piperidinähnlich. Kp: 167°. Schwer löslich in Wasser. — Gibt beim Eindampfen mit verd. Salzsäure 2-Amino-butanol-(1). — $2C_8H_{19}ON + H_2SO_4$. Blättchen (aus Essigester + absol. Alkohol). — Pikrat $C_8H_{19}ON + C_6H_3O_7N_3$. F: 101°.

1-Isobutyloxy-2-ureido-butan $C_9H_{20}O_2N_2 = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH(NH \cdot CO \cdot NH_2) \cdot CH_2 \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Aus schwefelsaurem 1-Isobutyloxy-2-amino-butan und Kaliumcyanat (BLAISE, PICARD, *A. ch.* [8] **26**, 272). — Blättchen (aus Benzol + Petroläther). F: 92°. Leicht löslich in organischen Lösungsmitteln, außer Petroläther.

3-Amino-butanol-(1), γ-Amino-butylalkohol $C_4H_{11}ON = CH_3 \cdot CH(NH_2) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot OH$. *B.* Aus dem Oxim des β-Acetyl-äthylalkohols durch Reduktion (BAYER & Co., D. R. P.

247144; *C.* **1912** II, 159; *Frdl.* **10**, 1016). — Dickes Öl. Kp_{19}: 82—85°. Löslich in Wasser. — Durch Erhitzen mit Salzsäure entsteht 2-Methyl-trimethylenimin $\begin{matrix} CH_2-CH\cdot CH_3 \\ | \quad\quad | \\ CH_2-NH \end{matrix}$.

4-Amino-butanol-(1), δ-Amino-butylalkohol, δ-Oxy-butylamin $C_4H_{11}ON = HO\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot NH_2$ *(S. 291)*. *B.* Durch Reduktion von [δ-Nitro-butyl]-nitrit mit salzsaurer Zinnchlorürlösung (v. BRAUN, SOBECKI, *B.* **44**, 2529). — Kp_{15}: 100°.

Methyl-[δ-dimethylamino-butyl]-äther, Dimethyl-[δ-methoxy-butyl]-amin $C_7H_{17}ON = CH_3\cdot O\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot N(CH_3)_2$. *B.* Aus γ-Methoxy-buttersäurenitril durch Reduktion mit Natrium in Alkohol, Methylierung des entstandenen Amins mit CH_3I und Alkali, Überführung des quaternären Jodids in das Sulfid und Destillation (CLARKE, *Soc.* **103**, 1702). — Kp_{766}: 150°. $D_4^{19,9}$: 0,8228. $n_\alpha^{19,9}$: 1,4150; $n_\gamma^{19,9}$: 1,4280. Mit Wasser unbegrenzt mischbar. — Geschwindigkeit der Reaktion mit Bromessigsäureäthylester in absol. Alkohol bei 0°: C., *Soc.* **103**, 1695. — Pikrat. F: 108—109°.

δ-Chloracetamino-butylalkohol $C_6H_{12}O_2NCl = HO\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot NH\cdot CO\cdot CH_2Cl$. *B.* Aus 4-Amino-butanol-(1) und Chloracetylchlorid (JACOBS, HEIDELBERGER, *J. biol. Chem.* **21**, 427). — Krystalle. F: 30° (korr.). $Kp_{0,7}$: 165—167°. Löslich in Wasser, Alkohol, Chloroform, sehr wenig löslich in Benzol.

Methyl-[δ-amino-butyl]-sulfid, δ-Methylmercapto-butylamin $C_5H_{13}NS = CH_3\cdot S\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot NH_2$. *B.* Durch Reduktion von γ-Methylthio-butyronitril mit Natrium in absol. Alkohol (SCHNEIDER, KAUFMANN, *A.* **392**, 9). — Piperidinähnlich riechende Flüssigkeit. Kp: 188—190°. Mit Wasser, Alkohol und Äther in jedem Verhältnis mischbar. Die wäßr. Lösung riecht nach Krebsen oder Hummern. — $C_5H_{13}NS + HCl$. Blättchen (aus wasserfreiem Aceton). F: 153—154°. — Oxalat $2C_5H_{13}NS + C_2H_2O_4$. Krystalle (aus Wasser durch Alkohol). Zersetzt sich bei 202°. — Pikrat $C_5H_{13}NS + C_6H_3O_7N_3$. F: 116—118°. — Pikrolonat $C_5H_{13}NS + C_{10}H_8O_5N_4$. Zersetzt sich bei 172—174°.

Methyl-[δ-amino-butyl]-sulfoxyd $C_5H_{13}ONS = CH_3\cdot SO\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot NH_2$. *B.* Durch Oxydation von Methyl-[δ-amino-butyl]-sulfid mit konz. H_2O_2 in Acetonlösung (SCHNEIDER, KAUFMANN, *A.* **392**, 11). — Nicht unzersetzt destillierbar. — Hydrochlorid. Äußerst hygroskopisch. — Oxalat $2C_5H_{13}ONS + C_2H_2O_4$. Sehr hygroskopische Tafeln (aus Alkohol). F: 174—179°. — Pikrat $C_5H_{13}ONS + C_6H_3O_7N_3$. F: 149°. — Pikrolonat $C_5H_{13}ONS + C_{10}H_8O_5N_4$. F: 195° (Zers.).

Methyl-[δ-amino-butyl]-sulfon, δ-Methylsulfon-butylamin $C_5H_{13}O_2NS = CH_3\cdot SO_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot NH_2$. *B.* Aus Erysolin (S. 440) durch Kochen mit 1n-Salzsäure (SCHNEIDER, KAUFMANN, *A.* **392**, 7). Durch Oxydation von Methyl-[δ-amino-butyl]-sulfid mit $KMnO_4$ (SCH., K., *A.* **392**, 12). — Sehr hygroskopische Krystallmasse. F: 42°. Kp_4: 165°. Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Äther. — Gibt mit roter rauchender Salpetersäure bei 200° Methansulfonsäure (SCH., K., *A.* **392**, 8). — $C_5H_{13}O_2NS + HCl$. Blättchen (aus absol. Alkohol). F: 160°. Sehr leicht löslich in Wasser, löslich in heißem Alkohol (ca. 1:10), fast unlöslich in kaltem Alkohol. — $C_5H_{13}O_2NS + HCl + AuCl_3$. Goldgelbe Tafeln (aus Methanol). F: 187—189°. Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol. — $2C_5H_{13}O_2NS + 2HCl + PtCl_4$. Hellgelbe Büschel (aus Wasser durch Alkohol). Zersetzt sich bei 205—207°. — Pikrat $C_5H_{13}O_2NS + C_6H_3O_7N_3$. Zersetzt sich bei 216°. — Pikrolonat $C_5H_{13}O_2NS + C_{10}H_8O_5N_4$. F: 144°; zersetzt sich bei 205°.

Trimethyl-[δ-methylsulfon-butyl]-ammoniumjodid $C_8H_{20}O_2NIS = CH_3\cdot SO_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot N(CH_3)_3I$. *B.* Aus δ-Methylsulfon-butylamin und Methyljodid in Gegenwart von Natriummethylat (SCHNEIDER, KAUFMANN, *A.* **392**, 14). — Nadeln (aus Alkohol). F: 138°. Leicht löslich in Wasser und Methanol, schwerer in Alkohol.

Verbindung $C_9H_{23}NI_2S = (CH_3)_2SI\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot N(CH_3)_3I$. *B.* Aus δ-Methylmercapto-butylamin und Methyljodid in Gegenwart von Natriummethylat in Methanol (SCHNEIDER, KAUFMANN, *A.* **392**, 10). — Stark hygroskopische Nadeln (aus Methanol durch Alkohol). F: 142°. Sehr leicht löslich in Methanol, sehr wenig in Alkohol.

N-[δ-Methylsulfon-butyl]-thioharnstoff $C_6H_{14}O_2N_2S_2 = CH_3\cdot SO_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot NH\cdot CS\cdot NH_2$. *B.* Aus Erysolin (S. 440) und alkoh. Ammoniak (SCHNEIDER, KAUFMANN, *A.* **392**, 7). — Mikrokrystallinisches Pulver. F: 143—144°. Sehr wenig löslich in Alkohol.

N.N'-Bis-[δ-methylmercapto-butyl]-thioharnstoff $C_{11}H_{24}N_2S_3 = (CH_3\cdot S\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot NH)_2CS$. *B.* Aus Methyl-[δ-amino-butyl]-sulfid und CS_2 (SCHNEIDER, KAUFMANN, *A.* **392**, 10). — F: 42—45°.

N.N'-Bis-[δ-methylsulfon-butyl]-thioharnstoff $C_{11}H_{24}O_4N_2S_3 = (CH_3\cdot SO_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot NH)_2CS$. *B.* Aus Methyl-[δ-amino-butyl]-sulfon und CS_2 (SCHNEIDER, KAUFMANN, *A.* **392**, 14). — Krystalle oder kompakte Masse (aus Alkohol). F: 147°.

δ-Methylsulfon-butylsenföl, Erysolin $C_6H_{11}O_2NS_2 = CH_3\cdot SO_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot N:CS$. Zur Konstitution vgl. SCHNEIDER, KAUFMANN, *A.* **392**, 1. — *V.* In Form eines Senfölglucosids im Samen von Erysimum perowskianum (SCH., K.; vgl. SCH., *A.* **375**, 219 Anm. 1). — *B.* Man behandelt δ-Methylsulfon-butylamin in alkoh. Lösung mit CS_2, läßt auf das Reaktionsprodukt Jod einwirken, versetzt mit Natriumäthylatlösung in geringem Überschuß und behandelt nochmals mit Jod (SCH., K., *A.* **392**, 14). — Prismen (aus Äther). F: 59—60°. Leicht löslich in Alkohol, Chloroform, Essigester, Aceton, ziemlich löslich in Wasser, löslich in siedendem Äther ca. 1:50, sehr wenig löslich in Ligroin. Reizt die Schleimhäute stark. — Gibt beim Kochen mit 1n-Salzsäure δ-Methylsulfon-butylamin. Liefert mit alkoh. Ammoniak N-[δ-Methylsulfon-butyl]-thioharnstoff.

2. ***Aminoderivate des Butanols-(2)*** $C_4H_{10}O = CH_3\cdot CH_2\cdot CH(OH)\cdot CH_3$.

1-Diäthylamino-butanol-(2), Diäthyl-[β-oxy-butyl]-amin $C_8H_{19}ON = CH_3\cdot CH_2\cdot CH(OH)\cdot CH_2\cdot N(C_2H_5)_2$. *B.* Aus Diäthyl-[β-äthoxy-butyl]-amin durch Kochen mit Bromwasserstoffsäure (D: 1,49) (HOUBEN, FÜHRER, *B.* **47**, 81). — Stark riechende Flüssigkeit. Kp_{13}: 63—64°. — Die Salze sind sehr leicht löslich in Wasser.

2-Äthoxy-1-diäthylamino-butan, Diäthyl-[β-äthoxy-butyl]-amin $C_{10}H_{23}ON = CH_3\cdot CH_2\cdot CH(O\cdot C_2H_5)\cdot CH_2\cdot N(C_2H_5)_2$. *B.* Aus 1-Chlor-2-äthoxy-butan und Diäthylamin bei 160° (HOUBEN, FÜHRER, *B.* **47**, 77). — Stark basisch riechende Flüssigkeit. Kp: 179° bis 181°; Kp_{16}: 71°. Leicht löslich in organischen Lösungsmitteln.

3-Chloracetamino-butanol-(2) $C_6H_{12}O_2NCl = CH_2Cl\cdot CO\cdot NH\cdot CH(CH_3)\cdot CH(OH)\cdot CH_3$. *B.* Aus 3-Amino-butanol-(2) und Chloracetylchlorid (JACOBS, HEIDELBERGER, *J. biol. Chem.* **21**, 428). — Krystallinisch. Riecht schwach isonitrilartig. F: 38—39° (korr.). $Kp_{0,3}$: 119°. Löslich in Wasser, Alkohol, Chloroform, schwerer in Benzol.

4-Dimethylamino-butanol-(2), Dimethyl-[γ-oxy-butyl]-amin $C_6H_{15}ON = (CH_3)_2N\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH(OH)\cdot CH_3$. *B.* Aus 4-Chlor-butanol-(2) und Dimethylamin (FOURNEAU, RAMART-LUCAS, *Bl.* [4] **25**, 369). Aus 4-Dimethylamino-butanon-(2) durch Reduktion (BAYER & Co., D. R. P. 233519; *C.* **1911** I, 1333; *Frdl.* **10**, 1011). — Riecht piperidinartig (B. & Co.). Kp_{760}: 150° (F., R.-L.). Leicht löslich in Wasser (B. & Co.; F., R.-L.). — Überführung in Erythren: B. & Co., D. R. P. 267040; *C.* **1913** II, 1905; *Frdl.* **11**, 792.

Trimethyl-[γ-oxy-butyl]-ammoniumhydroxyd $C_7H_{19}O_2N = (CH_3)_3N(OH)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH(OH)\cdot CH_3$. Liefert bei der Destillation Methylvinylcarbinol (BAYER & Co., D. R. P. 233519; *C.* **1911** I, 1333; *Frdl.* **10**, 1011).

4-Diäthylamino-butanol-(2), Diäthyl-[γ-oxy-butyl]-amin $C_8H_{19}ON = (C_2H_5)_2N\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH(OH)\cdot CH_3$. *B.* Aus 4-Chlor-butanol-(2) und Diäthylamin (FOURNEAU, RAMART-LUCAS, *Bl.* [4] **25**, 369). — Kp_{13}: 72°.

3. ***Aminoderivate des 2-Methyl-propanols-(2)*** $C_4H_{10}O = (CH_3)_3C\cdot OH$.

1-Dimethylamino-2-methyl-propanol-(2), Dimethylamino-trimethylcarbinol, Dimethyl-[β-oxy-isobutyl]-amin $C_6H_{15}ON = (CH_3)_2C(OH)\cdot CH_2\cdot N(CH_3)_2$ *(S. 292)*. Kp_{758}: 130° (FOURNEAU, *C.* **1910** II, 1365).

Isovaleriansäureester des Dimethylamino-trimethylcarbinols $C_{11}H_{23}O_2N = (CH_3)_2CH\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot C(CH_3)_2\cdot CH_2\cdot N(CH_3)_2$ *(S. 293)*. — $C_{11}H_{23}O_2N + HCl$. F: 125° (FOURNEAU, *C.* **1910** II, 1821).

Trimethyl-[β-oxy-isobutyl]-ammoniumhydroxyd, β.β-Dimethyl-cholin $C_7H_{19}O_2N = (CH_3)_2C(OH)\cdot CH_2\cdot N(CH_3)_3\cdot OH$. *B.* Das Chlorid entsteht beim Erhitzen von Chlortrimethylcarbinol mit alkoh. Trimethylaminlösung auf 100° (MENGE, *J. biol. Chem.* **10**, 404). Das Jodid entsteht aus Dimethylamino-trimethylcarbinol und Methyljodid (FOURNEAU, *C.* **1910** II, 1365). — Chlorid. Sehr hygroskopische Krystalle (aus absol. Alkohol durch Äther); sehr leicht löslich in Alkohol (M.). — $C_7H_{18}ON\cdot I$. Prismen (aus Aceton). F: 130° (F.). — $2C_7H_{18}ON\cdot Cl + PtCl_4$. Gelbe Prismen (aus Wasser). Zersetzt sich bei 240—245°; unlöslich in Alkohol, ziemlich löslich in kaltem, leicht in heißem Wasser (M.).

4. Aminoderivate der Monooxy-Verbindungen $C_5H_{12}O$.

1. ***Aminoderivate des Pentanols-(1)*** $C_5H_{12}O = CH_3\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot OH$.

4-Diäthylamino-pentanol-(1), δ-Diäthylamino-n-amylalkohol, Diäthyl-[δ-oxy-α-methyl-butyl]-amin $C_9H_{21}ON = (C_2H_5)_2N\cdot CH(CH_3)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot OH$. *B.* Durch Reduktion von γ-Diäthylamino-n-valeriansäure-äthylester mit Natrium und absol. Alkohol

(WOHLGEMUTH, *C. r.* **158**, 1579; *A. ch.* [9] **2**, 320). — $Kp_{11,5}$: 104,5°. — Wird an der Luft gelb. — Pikrat $C_9H_{21}ON + C_6H_3O_7N_3$. F: 70—71°.

5-Amino-pentanol-(1), ε-Amino-n-amylalkohol, ε-Oxy-n-amylamin $C_5H_{13}ON$ = $H_2N \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot OH$. *B.* Bei der Reduktion von [ε-Nitro-n-amyl]-nitrit mit $SnCl_2$ und Salzsäure (v. BRAUN, SOBECKI, *B.* **44**, 2531). — Fischartig riechende Flüssigkeit. Kp_{16}: 122°. — Beim Erhitzen mit rauchender Jodwasserstoffsäure auf 120° entsteht das Hydrojodid eines jodhaltigen Amins, das beim Erwärmen mit Alkali in Piperidin übergeht. — $C_5H_{13}ON + HCl + AuCl_3$. Gelbe Nadeln. Färbt sich am Licht allmählich dunkel.

5-Dimethylamino-pentanol-(1), ε-Dimethylamino-n-amylalkohol, Dimethyl-[ε-oxy-n-amyl]-amin $C_7H_{17}ON = (CH_3)_2N \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot OH$. *B.* Beim Verseifen von Benzoesäure-[ε-dimethylamino-n-amyl]-ester mit wäßrig-alkoholischer Natronlauge auf dem Wasserbade (v. BRAUN, *B.* **49**, 976). — Zähflüssig. Kp_{25}: 115—116°. Löslich in Wasser. Mit Wasserdampf leicht flüchtig.

Methyl-[ε-dimethylamino-n-amyl]-äther, Dimethyl-[ε-methoxy-n-amyl]-amin $C_8H_{19}ON = (CH_3)_2N \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot O \cdot CH_3$. *B.* Aus Methyl-[ε-brom-n-amyl]-äther und Dimethylamin in Alkohol bei 100° (CLARKE, *Soc.* **103**, 1703). — Kp_{755}: 171—172°. $D_4^{19,0}$: 0,8221. $n_\alpha^{19,0}$: 1,4199; $n_\gamma^{19,0}$: 1,4330. Mit Wasser unbegrenzt mischbar. — Geschwindigkeit der Reaktion mit Bromessigsäureäthylester in absol. Alkohol bei 0°: C., *Soc.* **103**, 1695. — Pikrat. F: 89°.

[ε-Dimethylamino-n-amyl]-g-amyl-äther, Dimethyl-[ε-g-amyloxy-n-amyl]-amin $C_{12}H_{27}ON = (CH_3)_2N \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot O \cdot C_5H_{11}$. *B.* Aus [ε-Chlor-n-amyl]-g-amyl-äther (Ergw. Bd. I, S. 199) und Dimethylamin in Benzol bei 100° (v. BRAUN, KÖHLER, *B.* **51**, 92). — Durchdringend riechende Flüssigkeit. Kp_7: 99—103°. Schwer löslich in Wasser. — Liefert mit konz. Salzsäure bei 100° Dimethyl-[ε-chlor-n-amyl]-amin.

Trimethyl-[ε-oxy-n-amyl]-ammoniumhydroxyd $C_8H_{21}O_2N = (CH_3)_3N(OH) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot OH$. *B.* Das Jodid entsteht aus Dimethyl-[ε-oxy-n-amyl]-amin und Methyljodid (v. BRAUN, *B.* **49**, 976). — Chlorid. Krystalle. Physiologisches Verhalten: v. B., *B.* **49**, 968. — $C_8H_{20}ON \cdot I$. Blättchen (aus Alkohol). F: 134°. Zieht aus der Luft Wasser an. — $C_8H_{20}ON \cdot Cl + AuCl_3$. Braungelbe Blättchen (aus Wasser). Sintert oberhalb 140°, ist bei 147° geschmolzen. — $2C_8H_{20}ON \cdot Cl + PtCl_4$. Hellgelbe Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 213°. Sehr leicht löslich in Wasser, sehr wenig in Alkohol.

Trimethyl-[ε-methoxy-n-amyl]-ammoniumhydroxyd $C_9H_{23}O_2N = (CH_3)_3N(OH) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot O \cdot CH_3$. *B.* Das Jodid entsteht neben Pentamethylen-bis-trimethylammoniumjodid, wenn man N-[ε-Methoxy-n-amyl]-benzamid mit PCl_5 destilliert, das Destillat mit NaI in Alkohol kocht, abermals destilliert und das so erhaltene Produkt mit Trimethylamin umsetzt (v. BRAUN, *A.* **382**, 37). — Verhalten der freien Ammoniumbase bei der Destillation: v. B., *A.* **382**, 39. — $C_9H_{22}ON \cdot I$. F: 123—124°. Leicht löslich in Alkohol.

5-Diäthylamino-pentanol-(1), ε-Diäthylamino-n-amylalkohol, Diäthyl-[ε-oxy-n-amyl]-amin $C_9H_{21}ON = (C_2H_5)_2N \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot OH$. *B.* Aus Benzoesäure-[ε-diäthylamino-n-amyl]-ester durch Verseifung mit wäßrig-alkoholischer Natronlauge auf dem Wasserbade (v. BRAUN, *B.* **49**, 974). — Kp_{18}: 125°.

2. *Aminoderivate des Pentanols-(2)* $C_5H_{12}O = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(OH) \cdot CH_3$.

3-Amino-pentanol-(2) $C_5H_{13}ON = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH(NH_2) \cdot CH(OH) \cdot CH_3$ *(S. 293)*. *B.* Aus Isonitroso-methylpropylketon durch Reduktion mit Natriumamalgam in salzsaurer Lösung (JACOBS, HEIDELBERGER, *J. biol. Chem.* **21**, 429).

3-Chloracetamino-pentanol-(2) $C_7H_{14}O_2NCl = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH(NH \cdot CO \cdot CH_2Cl) \cdot CH(OH) \cdot CH_3$. *B.* Aus 3-Amino-pentanol-(2) und Chloracetylchlorid (JACOBS, HEIDELBERGER, *J. biol. Chem.* **21**, 429). — Wachsartige Masse. Schmilzt bei 52—60°. $Kp_{0,3}$: 126° bis 128°. Leicht löslich in Wasser, Alkohol, Aceton, Chloroform, schwer in Benzol und Ligroin.

3. *Aminoderivate des Pentanols-(3)* $C_5H_{12}O = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot CH_3$.

1-Dimethylamino-pentanol-(3), Dimethyl-[γ-oxy-n-amyl]-amin $C_7H_{17}ON = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot N(CH_3)_2$. *B.* Aus 1-Chlor-pentanol-(3) und Dimethylamin in Benzol im Einschlußrohr (FOURNEAU, RAMART-LUCAS, *Bl.* [4] **25**, 368). — Flüssigkeit von widerwärtigem Geruch. Kp: 175°; Kp_{46}: 97°. Leicht löslich in kaltem Wasser und Äther, schwer in warmem Wasser. — Die Salze sind sehr hygroskopisch.

1-Diäthylamino-pentanol-(3), Diäthyl-[γ-oxy-n-amyl]-amin $C_9H_{21}ON = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot N(C_2H_5)_2$ *(S. 293)*. *B.* Aus 1-Chlor-pentanol-(3) und Diäthylamin in

Benzol-Lösung im Einschlußrohr (FOURNEAU, RAMART-LUCAS, *Bl.* [4] **25**, 369). — Kp_{13}: 76°. Ziemlich leicht löslich in kaltem, schwer in warmem Wasser.

2-Amino-pentanol-(3), [β-Oxy-α-methyl-butyl]-amin $C_5H_{13}ON$ = $CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH(OH) \cdot CH(NH_2) \cdot CH_3$ *(S. 293).*

S. 293, Z. 23, 22 und 21 v. u. statt „(ST.)" *lies* „(T.)".

1.5-Diamino-pentanol-(3), Bis-[β-amino-äthyl]-carbinol $C_5H_{14}ON_2 = H_2N \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot NH_2$. *B.* In geringer Menge durch Reduktion von β-Oxy-glutarsäure-dinitril mit Natrium und siedendem Isoamylalkohol (MORGENSTERN, ZERNER, *M.* **31**, 780). — Faulig riechende Flüssigkeit. Kp: 255—270°. — Pikrat $C_5H_{14}ON_2 + 2C_6H_3O_7N_3$. Zersetzt sich bei 272°.

4. ***Aminoderivat des 2-Methyl-butanols-(1)*** $C_5H_{12}O = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2 \cdot OH$.

3-Amino-2-methyl-butanol-(1) $C_5H_{13}ON$ = $CH_3 \cdot CH(NH_2) \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2 \cdot OH$. *B.* Aus dem Oxim des β-Acetyl-propylalkohols durch Reduktion (BAYER & Co., D.R.P. 247144; *C.* **1912** II, 159; *Frdl.* **10**, 1016). — $Kp_{18,5}$: 96°. Löslich in Wasser. — Durch Erhitzen mit Salzsäure entsteht 2.3-Dimethyl-trimethylenimin
$$\begin{array}{l} CH_3 \cdot CH—CH \cdot CH_3 \\ \;\;\;\;\;\;\;\; | \;\;\;\;\;\;\; | \\ \;\;\;\;\;\; CH_2—NH \end{array}.$$

5. ***Aminoderivate des 2-Methyl-butanols-(2)*** $C_5H_{12}O = CH_3 \cdot CH_2 \cdot C(CH_3)_2 \cdot OH$.

1-Amino-2-methyl-butanol-(2), [β-Oxy-β-methyl-butyl]-amin $C_5H_{13}ON$ = $CH_3 \cdot CH_2 \cdot C(CH_3)(OH) \cdot CH_2 \cdot NH_2$ *(S. 293).* Riecht nicotinartig. Kp: 170°; leicht löslich in Äther (FOURNEAU, *C.* **1910** II, 1366). — $C_5H_{13}ON + HCl$. Sehr hygroskopische Blättchen (aus Aceton). F: 90°.

1-Methylamino-2-methyl-butanol-(2), Methyl-[β-oxy-β-methyl-butyl]-amin $C_6H_{15}ON = CH_3 \cdot CH_2 \cdot C(CH_3)(OH) \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CH_3$ *(S. 293).* Kp: 160° (FOURNEAU, *C.* **1910** II, 1366).

1-Dimethylamino-2-methyl-butanol-(2), Dimethyl-[β-oxy-β-methyl-butyl]-amin $C_7H_{17}ON = CH_3 \cdot CH_2 \cdot C(CH_3)(OH) \cdot CH_2 \cdot N(CH_3)_2$ *(S. 294).* Kp: 149° (FOURNEAU, *C.* **1910** II, 1365).

Isovaleriansäureester des 1-Dimethylamino-2-methyl-butanols-(2) $C_{12}H_{25}O_2N = (CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot CO \cdot O \cdot C(CH_3)(C_2H_5) \cdot CH_2 \cdot N(CH_3)_2$ *(S. 294).* *B.* Aus 1-Dimethylamino-2-methyl-butanol-(2) und Isovalerylchlorid in Benzol (FOURNEAU, *C.* **1910** II, 1821). — Kp_{32}: 128° (F., Priv.-Mitt.). Riecht schwach, aber nachhaltig. Schwer löslich in Wasser. — Sehr beständig gegen Alkalien. — $C_{12}H_{25}O_2N + HCl$. F: 151°. Leicht löslich in Aceton und Alkohol, ziemlich in heißem Benzol und Essigester. Hygroskopisch. — $C_{12}H_{25}O_2N + HBr$. F: 126°. Nicht hygroskopisch.

S. 294, Z. 22 v. o. statt „F: 203°" lies „F: 150°" (vgl. Frdl. **8**, *1015).*

α-Brom-isovaleriansäureester des 1-Dimethylamino-2-methyl-butanols-(2) $C_{12}H_{24}O_2NBr = (CH_3)_2CH \cdot CHBr \cdot CO \cdot O \cdot C(CH_3)(C_2H_5) \cdot CH_2 \cdot N(CH_3)_2$. — $C_{12}H_{24}O_2NBr + HCl$. Nadeln (aus Aceton). F: 158° (FOURNEAU, *C.* **1910** II, 1821). Sehr wenig löslich in kaltem, ziemlich leicht in heißem Aceton, leicht in Alkohol und Wasser. Schmeckt stark brennend und wirkt anästhetisch.

n-Capronsäureester des 1-Dimethylamino-2-methyl-butanols-(2) $C_{13}H_{27}O_2N = CH_3 \cdot [CH_2]_4 \cdot CO \cdot O \cdot C(CH_3)(C_2H_5) \cdot CH_2 \cdot N(CH_3)_2$. Flüssig. Im Vakuum destillierbar. Sehr wenig löslich in Wasser (FOURNEAU, *C.* **1910** II, 1821). — Hydrochlorid. Hygroskopische Nadeln (aus Äther). Leicht löslich in Aceton, Alkohol, Benzol und Äther.

α-Brom-n-capronsäureester des 1-Dimethylamino-2-methyl-butanols-(2) $C_{13}H_{26}O_2NBr = CH_3 \cdot [CH_2]_3 \cdot CHBr \cdot CO \cdot O \cdot C(CH_3)(C_2H_5) \cdot CH_2 \cdot N(CH_3)_2$. — Hydrochlorid. Nadeln (aus Aceton). F: 130° (FOURNEAU, *C.* **1910** II, 1821). Löslich in Benzol, schwer löslich in Äther.

Diäthylessigsäureester des 1-Dimethylamino-2-methyl-butanols-(2) $C_{13}H_{27}O_2N = (C_2H_5)_2CH \cdot CO \cdot O \cdot C(CH_3)(C_2H_5) \cdot CH_2 \cdot N(CH_3)_2$. — $C_{13}H_{27}O_2N + HBr$. Nadeln (aus Aceton). F: 169° (FOURNEAU, *C.* **1910** II, 1821). Löst sich in heißem Aceton leicht, in Wasser und Alkohol in jedem Verhältnis.

Diäthylbromessigsäureester des 1-Dimethylamino-2-methyl-butanols-(2) $C_{13}H_{26}O_2NBr = (C_2H_5)_2CBr \cdot CO \cdot O \cdot C(CH_3)(C_2H_5) \cdot CH_2 \cdot N(CH_3)_2$. — $C_{13}H_{26}O_2NBr + HCl$. Blätt-

chen (aus Aceton). F: 160° (FOURNEAU, C. 1910 II, 1821). Leicht löslich in Wasser und Alkohol.

α - Brom - önanthsäureester des 1 - Dimethylamino - 2 - methyl - butanols - (2) $C_{14}H_{28}O_2NBr = CH_3\cdot[CH_2]_4\cdot CHBr\cdot CO\cdot O\cdot C(CH_3)(C_2H_5)\cdot CH_2\cdot N(CH_3)_2$. — $C_{14}H_{28}O_2NBr + HCl$. Blättchen (aus Aceton). F: 128° (FOURNEAU, C. 1910 II, 1821). Leicht löslich in Alkohol und heißem Aceton, ziemlich in Benzol.

α - Brom - laurinsäureester des 1 - Dimethylamino - 2 - methyl - butanols - (2) $C_{19}H_{38}O_2NBr = CH_3\cdot[CH_2]_9\cdot CHBr\cdot CO\cdot O\cdot C(CH_3)(C_2H_5)\cdot CH_2\cdot N(CH_3)_2$. — $C_{19}H_{38}O_2NBr + HCl$. Nadeln (aus Aceton). F: 99° (FOURNEAU, C. 1910 II, 1821). Sehr leicht löslich in Wasser.

Diäthylcarbamidsäureester des 1 - Dimethylamino - 2 - methyl - butanols - (2) $C_{12}H_{26}O_2N_2 = (C_2H_5)_2N\cdot CO\cdot O\cdot C(CH_3)(C_2H_5)\cdot CH_2\cdot N(CH_3)_2$ *(S. 294)*. Kp_{41}: 136° (FOURNEAU, C. 1910 II, 1821). — $C_{12}H_{26}O_2N_2 + HCl$. Hygroskopische Nadeln (aus Aceton). F: 142° (Zers.). — Hydrobromid. Nadeln (aus Aceton). F: 148°. Leicht löslich in Alkohol. — Chloraurat. Orangerote Nadeln (aus Wasser). F: 98°. Sehr wenig löslich in Wasser.

Trimethyl - [β - oxy - β - methyl - butyl] - ammoniumhydroxyd, β-Methyl-β-äthyl-cholin $C_8H_{21}O_2N = CH_3\cdot CH_2\cdot C(CH_3)(OH)\cdot CH_2\cdot N(CH_3)_3\cdot OH$ *(S. 294)*. *B.* Das Chlorid entsteht aus 1-Chlor-2-methyl-butanol-(2) und Trimethylamin in Alkohol bei 150—160° (MENGE, *J. biol. Chem.* **10**, 405). — $C_8H_{20}ON\cdot I$. F: 126°; leicht löslich in Alkohol, ziemlich in Aceton (FOURNEAU, C. 1910 II, 1365). — $2C_8H_{20}ON\cdot Cl + PtCl_4$. Gelbe Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 242—243° (Zers.); leicht löslich in heißem Wasser, unlöslich in absol. Alkohol (M.).

1-Diäthylamino-2-methyl-butanol-(2), Diäthyl - [β - oxy - β - methyl - butyl] - amin $C_9H_{21}ON = CH_3\cdot CH_2\cdot C(CH_3)(OH)\cdot CH_2\cdot N(C_2H_5)_2$. *B.* Aus 1-Chlor-2-methyl-butanol-(2) und Diäthylamin im Rohr bei 115° (EINHORN, FIEDLER, LADISCH, UHLFELDER, *A.* **371**, 149). — $Kp_{15,5}$: 71—73°.

Bis-[β-oxy-β-methyl-butyl]-amin $C_{10}H_{23}O_2N = [CH_3\cdot CH_2\cdot C(CH_3)(OH)\cdot CH_2]_2NH$ *(S. 294)*. Riecht stark. Kp_{30}: 145° (FOURNEAU, C. 1910 II, 1366; Priv.-Mitt.). Ziemlich löslich in Wasser. — $C_{10}H_{23}O_2N + HCl$. Leicht löslich in Wasser und Alkohol, ziemlich in kaltem Aceton.

1 - Chloracetamino - 2 - methyl - butanol - (2), Chloressigsäure - [β - oxy - β - methyl-butyl]-amid $C_7H_{14}O_2NCl = CH_3\cdot CH_2\cdot C(CH_3)(OH)\cdot CH_2\cdot NH\cdot CO\cdot CH_2Cl$. *B.* Aus 1-Amino-2-methyl-butanol-(2) und Chloracetylchlorid (JACOBS, HEIDELBERGER, *J. biol. Chem.* **21**, 430). — $Kp_{0,7}$: 134°. Löslich in Wasser, Alkohol, Äther, Aceton, Chloroform, Benzol.

Isovaleriansäure-[β-oxy-β-methyl-butyl]-amid $C_{10}H_{21}O_2N = CH_3\cdot CH_2\cdot C(CH_3)(OH)\cdot CH_2\cdot NH\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Aus 1-Amino-2-methyl-butanol-(2) und Isovalerylchlorid in alkal. Lösung (FOURNEAU, C. 1910 II, 1821). — Blättchen (aus Petroläther). Schmilzt bei 50—60°. Kp_{32}: 190°. Schwer löslich in Petroläther, sonst leicht löslich.

α-Brom-isovaleriansäure-[β-oxy-β-methyl-butyl]-amid $C_{10}H_{20}O_2NBr = CH_3\cdot CH_2\cdot C(CH_3)(OH)\cdot CH_2\cdot NH\cdot CO\cdot CHBr\cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Aus 1-Amino-2-methyl-butanol-(2) und α-Brom-isovalerylchlorid in alkal. Lösung (FOURNEAU, *J. Pharm. Chim.* [7] **2**, 397; C. 1910 II, 1821). — Oktaeder (aus Petroläther). F: 93°. Leicht löslich in Äther, Alkohol und Aceton, schwer in Petroläther und Wasser.

O.N - Diisovaleriansäure-derivat des Methyl - [aminomethyl] - äthyl - carbinols $C_{15}H_{29}O_3N = CH_3\cdot CH_2\cdot C(CH_3)[O\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)_2]\cdot CH_2\cdot NH\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)_2$ *(S. 294)*. Der Artikel ist nach FOURNEAU (Priv.-Mitt.) zu streichen.

O.N-Bis-β-brom-isovaleriansäure-derivat des Methyl - [aminomethyl] - äthyl - carbinols $C_{15}H_{27}O_3NBr_2 = CH_3\cdot CH_2\cdot C(CH_3)[O\cdot CO\cdot CH_2\cdot CBr(CH_3)_2]\cdot CH_2\cdot NH\cdot CO\cdot CH_2\cdot CBr(CH_3)_2$ *(S. 294)*. Der Artikel ist nach FOURNEAU (Priv.-Mitt.) zu streichen.

Isovaleriansäure-methyl-[β-oxy-β-methyl-butyl]-amid $C_{11}H_{23}O_2N = CH_3\cdot CH_2\cdot C(CH_3)(OH)\cdot CH_2\cdot N(CH_3)\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)_2$. Schwach riechende Flüssigkeit. Kp_{25}: 163° (FOURNEAU, C. 1910 II, 1821). Löslich in konz. Salzsäure.

O.N - Diisovaleriansäure - derivat des Methyl - [methylamino - methyl] - äthyl - carbinols $C_{16}H_{31}O_3N = CH_3\cdot CH_2\cdot C(CH_3)[O\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)_2]\cdot CH_2\cdot N(CH_3)\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)_2$ *(S. 294)*. Der Artikel ist nach FOURNEAU (Priv.-Mitt.) zu streichen.

Isovaleriansäure - bis - [β - oxy - β - methyl - butyl] - amid $C_{15}H_{31}O_3N = [CH_3\cdot CH_2\cdot C(CH_3)(OH)\cdot CH_2]_2N\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)_2$. Blättchen (aus Petroläther). F: 152—153°; Kp_{23}: 210° (FOURNEAU, C. 1910 II, 1821).

N - [β - Oxy - β - methyl - butyl] - carbamidsäureäthylester $C_8H_{17}O_3N = CH_3\cdot CH_2\cdot C(CH_3)(OH)\cdot CH_2\cdot NH\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus 1-Amino-2-methyl-butanol-(2) und Chlorameisensäureäthylester in Gegenwart von $NaHCO_3$-Lösung (FOURNEAU, *J. Pharm. Chim.* [7] **2**, 399; C. 1910 II, 1822). — Sirupöse Flüssigkeit von schwachem Geruch und kühlendem

Geschmack. Kp_{17}: 151—152°. Löslich in Wasser und Äther. — Physiologische Wirkung: F., *J. Pharm. Chim.* [7] **2**, 401.

N-[β-Oxy-β-methyl-butyl]-carbamidsäurepropylester $C_9H_{19}O_3N = CH_3 \cdot CH_2 \cdot C(CH_3)(OH) \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3$. Kp_{22}: 174—175° (FOURNEAU, *C.* **1910** II, 1822).

N-[β-Oxy-β-methyl-butyl]-harnstoff $C_6H_{14}O_2N_2 = CH_3 \cdot CH_2 \cdot C(CH_3)(OH) \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2$. *B.* Aus 1-Amino-2-methyl-butanol-(2) und Kaliumcyanat in schwach salzsaurer Lösung (FOURNEAU, *C.* **1910** II, 1822). — Krystalle (aus absol. Alkohol). F: 150°. Leicht löslich in Wasser, schwer in kaltem Alkohol und Aceton.

N-Methyl-N-[β-oxy-β-methyl-butyl]-harnstoff $C_7H_{16}O_2N_2 = CH_3 \cdot CH_2 \cdot C(CH_3)(OH) \cdot CH_2 \cdot N(CH_3) \cdot CO \cdot NH_2$. Krystalle (aus Alkohol). F: 128° (FOURNEAU, *C.* **1910** II, 1822). Ziemlich löslich in Wasser, unlöslich in Äther.

N.N-Bis-[β-oxy-β-methyl-butyl]-harnstoff $C_{11}H_{24}O_3N_2 = [CH_3 \cdot CH_2 \cdot C(CH_3)(OH) \cdot CH_2]_2N \cdot CO \cdot NH_2$. Blättchen (aus Aceton). F: 90° (unscharf) (FOURNEAU, *C.* **1910** II, 1822). Leicht löslich in Wasser, Alkohol und Aceton, unlöslich in Äther.

3-Chloracetamino-2-methyl-butanol-(2) $C_7H_{14}O_2NCl = CH_3 \cdot CH(NH \cdot CO \cdot CH_2Cl) \cdot C(CH_3)_2 \cdot OH$. *B.* Aus 3-Amino-2-methyl-butanol-(2) und Chloracetylchlorid (JACOBS, HEIDELBERGER, *J. biol. Chem.* **21**, 431). — $Kp_{0,4}$: 122° (korr.). Löslich in Wasser, Alkohol, Aceton, Chloroform, Äther.

6. ***Aminoderivate des 2-Methyl-butanols-(3)*** $C_5H_{12}O = CH_3 \cdot CH(OH) \cdot CH(CH_3)_2$.

1-Dimethylamino-2-methyl-butanol-(3), Dimethyl-[γ-oxy-β-methyl-butyl]-amin $C_7H_{17}ON = CH_3 \cdot CH(OH) \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2 \cdot N(CH_3)_2$. *B.* Aus 1-Dimethylamino-2-methyl-butanon-(3) durch Einw. von Natriumamalgam oder durch elektrolytische Reduktion (BAYER & Co., D.R.P. 233519; *C.* **1911** I, 1333; *Frdl.* **10**, 1011). Aus Methyl-[β.β'-bis-dimethylamino-isopropyl]-keton durch Kochen mit 20%iger Schwefelsäure und Reduktion des entstandenen Produktes mit Natriumamalgam in schwefelsaurer Lösung (B. & Co., D.R.P. 254713; *C.* **1913** I, 351; *Frdl.* **11**, 790). — Piperidinartig riechende Flüssigkeit. Kp: 166—167°; Kp_{16}: 64—66°. Mit Wasser mischbar.

Trimethyl-[γ-oxy-β-methyl-butyl]-ammoniumhydroxyd $C_8H_{21}O_2N = CH_3 \cdot CH(OH) \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2 \cdot N(CH_3)_3 \cdot OH$. *B.* Das Chlorid bezw. Jodid entsteht aus Dimethyl-[γ-oxy-β-methyl-butyl]-amin und Methylchlorid bezw. Methyljodid (BAYER & Co., D.R.P. 233519, 247145; *C.* **1911** I, 1333; **1912** II, 72; *Frdl.* **10**, 1011, 1019). — Sirup. Zerfällt bei 140—160° in Methylisopropenylcarbinol, Trimethylamin und Wasser. Beim Erhitzen des Chlorids mit bei 0° gesättigter Salzsäure auf 100° entsteht Trimethyl-[γ-chlor-β-methyl-butyl]-ammoniumchlorid. — Das Chlorid und das Bromid bilden zerfließliche Krystalle (B. & Co.); das Jodid schmilzt bei 144—146° (I. G. Farbenindustrie, Priv.-Mitt.).

1-Diäthylamino-2-methyl-butanol-(3), Diäthyl-[γ-oxy-β-methyl-butyl]-amin $C_9H_{21}ON = CH_3 \cdot CH(OH) \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2 \cdot N(C_2H_5)_2$. *B.* Durch Reduktion von 1-Diäthylamino-2-methyl-butanon-(3) (BAYER & Co., D.R.P. 267040; *C.* **1913** II, 1905; *Frdl.* **11**, 792). — Ammoniakalisch riechende Flüssigkeit. Kp_{13}: 84°. Löslich in Wasser. — Überführung in Isopren: B. & Co.

5. Aminoderivate der Monooxy-Verbindungen $C_6H_{14}O$.

1. ***Aminoderivate des Hexanols-(1)*** $C_6H_{14}O = CH_3 \cdot [CH_2]_4 \cdot CH_2 \cdot OH$.

1-Methoxy-6-amino-hexan, Methyl-[ζ-amino-n-hexyl]-äther, ζ-Methoxy-n-hexylamin $C_7H_{17}ON = H_2N \cdot CH_2 \cdot [CH_2]_4 \cdot CH_2 \cdot O \cdot CH_3$. *B.* Durch Reduktion von ε-Methoxy-n-capronsäurenitril mit Natrium und Alkohol (CLARKE, *Soc.* **103**, 1704). — Flüssigkeit. Kp: 186°. Mit Wasser unbegrenzt mischbar.

1-Methoxy-6-dimethylamino-hexan, Methyl-[ζ-dimethylamino-n-hexyl]-äther, Dimethyl-[ζ-methoxy-n-hexyl]-amin $C_9H_{21}ON = (CH_3)_2N \cdot CH_2 \cdot [CH_2]_4 \cdot CH_2 \cdot O \cdot CH_3$. *B.* Man methyliert Methyl-[ζ-amino-n-hexyl]-äther mit CH_3I und Alkali, führt das quaternäre Jodid in das Sulfid über und destilliert (CLARKE, *Soc.* **103**, 1704). — Flüssig. Kp_{765}: 192—193°. $D_4^{19,9}$: 0,8300. $n_\alpha^{19,9}$: 1,4284; $n_\gamma^{19,9}$: 1,4419. Löslich in Wasser. — Geschwindigkeit der Reaktion mit Bromessigsäureäthylester in absol. Alkohol bei 0°: C., *Soc.* **103**, 1695. — Pikrat. F: 68°.

2. ***Aminoderivate des Hexanols-(3)*** $C_6H_{14}O = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot CH_3$.

1-Dimethylamino-hexanol-(3), [β-Dimethylamino-äthyl]-propyl-carbinol, Dimethyl-[γ-oxy-n-hexyl]-amin $C_8H_{19}ON = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot N(CH_3)_2$.

B. Aus [β-Chlor-äthyl]-propyl-carbinol und Dimethylamin (FOURNEAU, RAMART-LUCAS, *Bl.* [4] **25**, 369). — Kp_{760}: 193—194°. Ziemlich leicht löslich in kaltem, sehr wenig in warmem Wasser.

6-Diäthylamino-hexanol-(3), Äthyl-[γ-diäthylamino-propyl]-carbinol, Diäthyl-[δ-oxy-n-hexyl]-amin $C_{10}H_{23}ON = (C_2H_5)_2N\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH(OH)\cdot CH_2\cdot CH_3$. *B.* Durch Reduktion von 6-Diäthylamino-hexanon-(3) mit Natriumamalgam in neutraler oder schwach essigsaurer Lösung (WOHLGEMUTH, *A.ch.* [9] **3**, 165). — Flüssig. $Kp_{14,5}$: 110°. Löslich in Wasser. Färbt sich an der Luft gelblich.

Phenylurethan (Carbanilsäureester) $C_{17}H_{28}O_2N_2$ (vgl. Syst. No. 1625). Das Hydrochlorid schmilzt bei 99°.

3. ***Aminoderivate des 2-Methyl-pentanols-(2)*** $C_6H_{14}O = (CH_3)_2C(OH)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_3$.

1-Dimethylamino-2-methyl-pentanol-(2), Dimethyl-[β-oxy-β-methyl-n-amyl]-amin $C_8H_{19}ON = (CH_3)_2N\cdot CH_2\cdot C(CH_3)(OH)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_3$ *(S. 295)*. Kp: 170° (FOURNEAU, *C.* **1910** II, 1365).

Trimethyl-[β-oxy-β-methyl-n-amyl]-ammoniumhydroxyd $C_9H_{23}O_2N = (CH_3)_3N(OH)\cdot CH_2\cdot C(CH_3)(OH)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_3$. — Jodid $C_9H_{22}ON\cdot I$. *B.* Aus 1-Dimethylamino-2-methyl-pentanol-(2) und Methyljodid (FOURNEAU, *C.* **1910** II, 1365). Blättchen (aus Aceton). F: 151°. Schwer löslich in kaltem, leicht in heißem Aceton und Alkohol.

4. ***Aminoderivate des 2-Methyl-pentanols-(4)*** $C_6H_{14}O = (CH_3)_2CH\cdot CH_2\cdot CH(OH)\cdot CH_3$.

2-Amino-2-methyl-pentanol-(4), Methyl-[β-amino-isobutyl]-carbinol, Diacetonalkamin $C_6H_{15}ON = (CH_3)_2C(NH_2)\cdot CH_2\cdot CH(OH)\cdot CH_3$ *(S. 296)*. *B.* Aus Diacetonamin durch Reduktion mit Natrium in absol. Alkohol (HESS, *B.* **46**, 4115). — Diacetonalkamin gibt mit Formaldehyd in wäßr. Lösung ohne äußere Erwärmung 4.4.6-Trimethyl-tetrahydro-1.3-oxazin (Formel I) (KOHN, *M.* **25**, 827, 851; *B.* **49**, 250; vgl. HESS, *B.* **46**, 4115; H., UIBRIG, *B.* **48**, 1976; BAYER & Co., D.R.P. 287802; *C.* **1915** II, 1033; *Frdl.* **12**, 800), beim Erwärmen auf 145° außerdem 3.4.4.6-Tetramethyl-tetrahydro-1.3-oxazin (Formel II) und

I. $H_2C—CH(CH_3)—O$ / $(CH_3)_2C—NH—CH_2$ II. $H_2C—CH(CH_3)—O$ / $(CH_3)_2C—N(CH_3)—CH_2$

N-Methyl-diacetonalkamin (s. u.) (H., UI., *B.* **48**, 1977; ROLFES, *B.* **53**, 2205). Einw. von Acetaldehyd und Salzsäure bei 115—120° liefert 2.4.4.6-Tetramethyl-tetrahydro-1.3-oxazin, Einw. von Benzaldehyd und Salzsäure 4.4.6-Trimethyl-2-phenyl-tetrahydro-1.3-oxazin (H., UI.; BAYER & Co., D.R.P. 291222; *C.* **1916** I, 863; *Frdl.* **12**, 802; vgl. K., *B.* **49**, 250). Diacetonalkamin liefert beim Erhitzen mit Formaldehyd und Ameisensäure unter Druck auf 120—125° N.N-Dimethyl-diacetonalkamin (s. u.) (R., *B.* **53**, 2203). Die Umsetzung von Diacetonalkamin mit Chlorameisensäureäthylester in Gegenwart von Sodalösung führt bei nachfolgender Destillation des Reaktionsproduktes im Vakuum zu N-Carbäthoxy-diacetonalkamin (HESS, UIBRIG, *B.* **48**, 1981), bei Destillation des Reaktionsproduktes unter gewöhnlichem Druck zu 2-Oxo-4.4.6-trimethyl-tetrahydro-1.3-oxazin (K., *M.* **26**, 942).

2-Methylamino-2-methyl-pentanol-(4), N-Methyl-diacetonalkamin $C_7H_{17}ON = (CH_3)_2C(NH\cdot CH_3)\cdot CH_2\cdot CH(OH)\cdot CH_3$ *(S. 296)*. *B.* Neben anderen Verbindungen beim Erhitzen von Diacetonalkamin mit 40%iger Formaldehydlösung auf 142—145° im Rohr (HESS, UIBRIG, *B.* **48**, 1977). — Kp_{20}: 73—75°.

2-Dimethylamino-2-methyl-pentanol-(4), N.N-Dimethyl-diacetonalkamin $C_8H_{19}ON = (CH_3)_2N\cdot C(CH_3)_2\cdot CH_2\cdot CH(OH)\cdot CH_3$. *B.* Aus Diacetonalkamin (ROLFES, *B.* **53**, 2203) oder N-Methyl-diacetonalkamin (BAYER & Co., D.R.P. 297847; *C.* **1917** II, 146; *Frdl.* **13**, 860) durch Erhitzen mit Formaldehyd und Ameisensäure unter Druck auf 120° bis 130°. — Flüssigkeit von narkotischem Geruch. Kp_{21}: 75—83° (R.); Kp_{24}: 90°; in warmem Wasser schwerer löslich als in kaltem (B. & Co.). — Gibt mit CrO_3 in Eisessig N.N-Dimethyl-diacetonamin (R.).

N-Carbäthoxy-diacetonalkamin $C_9H_{19}O_3N = (CH_3)_2C(NH\cdot CO_2\cdot C_2H_5)\cdot CH_2\cdot CH(OH)\cdot CH_3$. *B.* Man setzt Diacetonalkamin in Gegenwart von Sodalösung mit Chlorameisensäureäthylester um und destilliert das Reaktionsprodukt im Vakuum (HESS, UIBRIG, *B.* **48**, 1981). — Kp_{23}: 142°. — Gibt beim Erhitzen mit 40%iger Formaldehydlösung auf 145—150° N-Methyl-N-carbäthoxy-diacetonamin bezw. 4.4.6-Trimethyl-3-carbäthoxy-tetrahydro-1.3-oxazin (H., U.; H., Priv.-Mitt.), beim Erhitzen mit 40%iger Formaldehydlösung und

Alkohol auf 203—208° 2-Oxo-4.4.6-trimethyl-tetrahydro-1.3-oxazin (H., U.; vgl. KOHN, *B.* **49**, 251).

4-Äthoxy-5-diäthylamino-2-methyl-pentan, Diäthyl-[β-äthoxy-isohexyl]-amin $C_{12}H_{27}ON = (CH_3)_2CH\cdot CH_2\cdot CH(O\cdot C_2H_5)\cdot CH_2\cdot N(C_2H_5)_2$. *B.* Aus dem Äthyläther des 5-Chlor-2-methyl-pentanols-(4) und Diäthylamin bei 130° (HOUBEN, FÜHRER, *B.* **47**, 78). — Flüssig. Kp_9: 86—89°. Schwer löslich in Wasser, leicht in organischen Flüssigkeiten.

5. ***Aminoderivate des 3-Methyl-pentanols-(3)*** $C_6H_{14}O = (C_2H_5)_2C(OH)\cdot CH_3$.

3-Dimethylaminomethyl-pentanol-(3), Dimethylaminomethyl-diäthyl-carbinol $C_8H_{19}ON = (C_2H_5)_2C(OH)\cdot CH_2\cdot N(CH_3)_2$ *(S. 298)*. *B.* Aus Dimethylaminoessigsäure-äthylester und Äthylmagnesiumbromid (FOURNEAU, *J. Pharm. Chim.* [7] **2**, 114; *C.* **1910** II, 1366). — Kp: 170°.

Jodmethylat des Dimethylaminomethyl-diäthyl-carbinols $C_9H_{22}ONI = (C_2H_5)_2C(OH)\cdot CH_2\cdot N(CH_3)_3I$. Prismen (aus Aceton). F: 134° (FOURNEAU, *C.* **1910** II, 1366).

3-Diäthylaminomethyl-pentanol-(3), Diäthylaminomethyl-diäthyl-carbinol $C_{10}H_{23}ON = (C_2H_5)_2C(OH)\cdot CH_2\cdot N(C_2H_5)_2$ *(S. 298)*. *B.* Aus Diäthylaminoessigsäure-äthylester und Äthylmagnesiumbromid (EINHORN, FIEDLER, LADISCH, UHLFELDER, *A.* **371**, 152). — Kp: 197—200°.

6. Aminoderivate der Monooxy-Verbindungen $C_7H_{16}O$.

1. ***Aminoderivat des Heptanols-(1)*** $C_7H_{16}O = CH_3\cdot [CH_2]_5\cdot CH_2\cdot OH$.

7-Amino-heptanol-(1), η-Amino-n-heptylalkohol, η-Oxy-n-heptylamin $C_7H_{17}ON = HO\cdot CH_2\cdot [CH_2]_5\cdot CH_2\cdot NH_2$. *B.* Man reduziert das η-Nitro-n-heptylnitrit, das neben anderen Produkten aus 1.7-Dijod-heptan und $AgNO_2$ in Äther entsteht, mit Zinn und Salzsäure (v. BRAUN, DANZIGER, *B.* **46**, 104). — Zähe, fischähnlich riechende Flüssigkeit. Kp_{10}: 150—152°. Mischbar mit Wasser. Zieht aus der Luft Wasser und CO_2 an. — $2C_7H_{17}ON + 2HCl + PtCl_4$. F: 157°. Sehr leicht löslich in Wasser.

2. ***Aminoderivat des 2-Methyl-hexanols-(5)*** $C_7H_{16}O = (CH_3)_2CH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH(OH)\cdot CH_3$.

5-Äthoxy-6-diäthylamino-2-methyl-hexan, Äthyläther des Diäthylaminomethyl-isoamyl-carbinols $C_{13}H_{29}ON = (CH_3)_2CH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH(O\cdot C_2H_5)\cdot CH_2\cdot N(C_2H_5)_2$. *B.* Aus dem Äthyläther des 6-Chlor-2-methyl-hexanols-(5) und Diäthylamin bei 135° (HOUBEN, FÜHRER, *B.* **47**, 78). — Nicht rein erhalten. Kp_9: 108°.

3. ***Aminoderivat des 3-Methyl-hexanols-(5)*** $C_7H_{16}O = CH_3\cdot CH(OH)\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)\cdot CH_2\cdot CH_3$.

1-Amino-3-methyl-hexanol-(5) $C_7H_{17}ON = CH_3\cdot CH(OH)\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot NH_2$. *B.* Bei der Reduktion von δ-Oxo-β-methyl-n-capronsäurenitril mit Natrium und siedendem Isoamylalkohol (WOHL, MAAG, *B.* **43**, 3288). — Kp_{12}: 119—120°. — Liefert beim Erhitzen mit kalt gesättigter Bromwasserstoffsäure auf 110—115° und Behandlung des Reaktionsproduktes mit Alkali 1-Amino-3-methyl-hexen-(4 oder 5). — Saures Oxalat $C_7H_{17}ON + C_2H_2O_4$. F: 142—145°.

7. Aminoderivate der Monooxy-Verbindungen $C_8H_{18}O$.

1. ***Aminoderivat des Octanols-(2)*** $C_8H_{18}O = CH_3\cdot [CH_2]_5\cdot CH(OH)\cdot CH_3$.

8-Amino-octanol-(2), Methyl-[ζ-amino-n-hexyl]-carbinol, η-Oxy-n-octylamin $C_8H_{19}ON = H_2N\cdot CH_2\cdot [CH_2]_5\cdot CH(OH)\cdot CH_3$. *B.* Bei der Reduktion von 8-Amino-octanon-(2) mit Natrium und Alkohol (GABRIEL, *B.* **43**, 358). — Liefert mit rauchender Salzsäure im Rohr bei 100° η-Chlor-n-octylamin. — $C_8H_{19}ON + HCl$. Nadeln (aus Aceton + Alkohol). Schmilzt oberhalb 80°. — $2C_8H_{19}ON + 2HCl + PtCl_4$. Blättchen oder Nadeln (aus Wasser). F: ca. 201° (Zers.).

2. ***Aminoderivat des 2-Methyl-heptanols-(5)*** $C_8H_{18}O = (CH_3)_2CH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH(OH)\cdot CH_2\cdot CH_3$.

7-Dimethylamino-2-methyl-heptanol-(5), [β-Dimethylamino-äthyl]-isoamyl-carbinol $C_{10}H_{23}ON = (CH_3)_2CH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH(OH)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot N(CH_3)_2$. *B.* Aus [β-Chlor-äthyl]-isoamyl-carbinol und Dimethylamin (FOURNEAU, RAMART-LUCAS, *Bl.* [4] **25**, 370). — Kp_{28}: 120°. Sehr wenig löslich in kaltem, unlöslich in warmem Wasser.

3. ***Aminoderivate des 2.5-Dimethyl-hexanols-(2)*** $C_8H_{18}O = (CH_3)_2CH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot C(CH_3)_2\cdot OH$.

1-Amino-2.5-dimethyl-hexanol-(2), [β-Oxy-β.ε-dimethyl-n-hexyl]-amin $C_8H_{19}ON = (CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C(CH_3)(OH) \cdot CH_2 \cdot NH_2$ *(S. 300)*. Zur Bildung durch Einw. von Ammoniak auf Methyl-chlormethyl-isoamyl-carbinol oder auf asymm. Methyl-isoamyl-äthylenoxyd vgl. FOURNEAU, *J. Pharm. Chim.* [7] **2**, 116; *C.* **1910** II, 1366.

1-Dimethylamino-2.5-dimethyl-hexanol-(2), Dimethyl-[β-oxy-β.ε-dimethyl-n-hexyl]-amin $C_{10}H_{23}ON = (CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C(CH_3)(OH) \cdot CH_2 \cdot N(CH_3)_2$ *(S. 300)*. Kp_{758}: 199,5° (korr.) (FOURNEAU, *C.* **1910** II, 1365). — $C_{10}H_{23}ON + HCl$. Blättchen (aus Alkohol + Äther). F: 145°.

Bis-[β-oxy-β.ε-dimethyl-n-hexyl]-amin $C_{16}H_{35}O_2N = [(CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C(CH_3)(OH) \cdot CH_2]_2NH$ *(S. 300)*. Zur Bildung durch Einw. von Ammoniak auf Methyl-chlormethyl-isoamyl-carbinol oder auf asymm. Methyl-isoamyl-äthylenoxyd vgl. FOURNEAU, *J. Pharm. Chim.* [7] **2**, 116; *C.* **1910** II, 1366. — $C_{16}H_{35}O_2N + HCl$. Krystalle. F: 183°. Schwer löslich in kaltem, löslich in 30 Tln. siedendem Wasser.

8. Aminoderivat eines Heptadecanols $C_{17}H_{36}O$ mit unbekannter Stellung der Hydroxylgruppe.

Oxyaminoheptadecan, Oxyheptadecylamin, Sphingin $C_{17}H_{37}ON = CH_3 \cdot [CH_2]_{13} \cdot C_3H_5(OH)(NH_2)$. *B.* Aus Dihydrosphingosin (S. 448) und Jodwasserstoffsäure in Eisessig bei 100° in Gegenwart von Phosphoniumjodid (LEVENE, WEST, *J. biol. Chem.* **24**, 67). Bei der Einw. von Wasserstoff in Gegenwart von Palladium auf die bei der Hydrolyse von Sphingomyelin (Syst. No. 4807a) und Cerebron (Syst. No. 4777) neben Sphingosin entstehende Base (L., *J. biol. Chem.* **24**, 79, 81, 86). — Schuppen (aus Alkohol oder Petroläther). F: 85,5° (L., W.), 83,5° (L.). $[\alpha]_D^{25}$: —6,0° (in 10%iger alkoh. Schwefelsäure) (L.). — $2C_{17}H_{37}ON + H_2SO_4$. Nadeln (aus absol. Alkohol). F: 206—208° (L., W.).

Diacetylverbindung des Sphingins $C_{21}H_{41}O_3N = C_{17}H_{34}(O \cdot CO \cdot CH_3)(NH \cdot CO \cdot CH_3)$. Nadeln (aus Aceton). F: 109,5° (korr.); $[\alpha]_D^{25}$: +20,44° (in Chloroform + Methanol, 1:1) (LEVENE, *J. biol. Chem.* **24**, 81).

2. Aminoderivate der Dioxy-Verbindungen.

a) Aminoderivate der Dioxy-Verbindungen $C_nH_{2n+2}O_2$.

1. Aminoderivate der Dioxy-Verbindungen $C_3H_8O_2$.

1. *Aminoderivate des Propandiols-(1.2)* $C_3H_8O_2 = CH_3 \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot OH$.

3-Amino-propandiol-(1.2), γ-Amino-propylenglykol, β.γ-Dioxy-propylamin $C_3H_9O_2N = H_2N \cdot CH_2 \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot OH$.

a) ***Rechtsdrehende Form, d-γ-Amino-propylenglykol*** $C_3H_9O_2N = H_2N \cdot CH_2 \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot OH$. *B.* Aus linksdrehendem Glycid durch Einw. von 25%igem wäßrigem Ammoniak (ABDERHALDEN, EICHWALD, *B.* **47**, 2887; **48**, 1856). — Kp_{15}: 163°; $Kp_{0,1}$: 134°. $[\alpha]_D^{18}$: +2,42° (p = 6 in Wasser), +17,70° (p = 5 in verd. Salzsäure).

Dibutyrat $C_{11}H_{21}O_4N = H_2N \cdot CH_2 \cdot CH(O \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3) \cdot CH_2 \cdot O \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3$. *B.* Aus d-γ-Amino-propylenglykol und Buttersäure in Gegenwart von konz. Schwefelsäure bei 65° (ABDERHALDEN, EICHWALD, *B.* **48**, 1859). — Flüssig. $[\alpha]_D^{18}$: +1,09° (p = 18 in verd. Salzsäure), +0,47° (p = 30 in Alkohol). Löslich in verd. Säuren. — Gibt mit salpetriger Säure linksdrehendes Glycerin-α.β-dibutyrat.

b) ***Linksdrehende Form, l-γ-Amino-propylenglykol*** $C_3H_9O_2N = H_2N \cdot CH_2 \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot OH$. *B.* Aus rechtsdrehendem Glycid und Ammoniak (ABDERHALDEN, EICHWALD, *B.* **47**, 2888; **48**, 1864). — $[\alpha]_D^{18}$: —14,08° (p = 7 in verd. Salzsäure). — Liefert durch Umsetzung mit Buttersäure in Gegenwart von H_2SO_4 und Behandlung des Reaktionsproduktes mit $NaNO_2$ rechtsdrehendes Glycerin-α.β-dibutyrat.

c) ***Inaktive Form, dl-γ-Amino-propylenglykol*** $C_3H_9O_2N = H_2N \cdot CH_2 \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot OH$.

Trimethyl-[β.γ-dioxy-propyl]-ammoniumhydroxyd $C_6H_{17}O_3N = (CH_3)_3N(OH) \cdot CH_2 \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot OH$ *(S. 302)*. — $C_6H_{16}O_2N \cdot ClO_4$. Rhombische Krystalle (aus absol. Alkohol) (HOFMANN, HÖBOLD, QUOOS, *A.* **386**, 313). Beginnt bei 86° zu sintern. Bei 14° lösen sich 143,9 g in 100 g Wasser.

2. ***Aminoderivat des Propandiols-(1.3)*** $C_3H_8O_2 = HO\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot OH$.

2-Amino-propandiol-(1.3), β-Amino-trimethylenglykol, β.β'-Dioxy-isopropylamin $C_3H_9O_2N = HO\cdot CH_2\cdot CH(NH_2)\cdot CH_2\cdot OH$ *(S. 303)*. *B.* Aus β-Nitro-trimethylenglykol in wäßrig-oxalsaurer Lösung durch Einw. von Wasserstoff bei Gegenwart von Palladium (SCHMIDT, WILKENDORF, *B.* **52**, 398). — Bitter schmeckender Sirup. — Oxalat $2C_3H_9O_2N + C_2H_2O_4$. Zersetzt sich bei 202°.

2. Aminoderivat des 2.3.5-Trimethyl-hexandiols-(2.5) $C_9H_{20}O_2 = (CH_3)_2C(OH)\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)\cdot C(CH_3)_2\cdot OH$.

3-Amino-2.3.5-trimethyl-hexandiol-(2.5) $C_9H_{21}O_2N = (CH_3)_2C(OH)\cdot CH_2\cdot C(CH_3)(NH_2)\cdot C(CH_3)_2\cdot OH$. *B.* Aus 5-Oxo-4-amino-2.2.4-trimethyl-tetrahydrofuran und Methylmagnesiumjodid (KOHN, *M.* **34**, 1737). — Krystalle (aus siedendem Ligroin). F: 64—65°; Kp_{30}: 157—160° (K.); Kp_{15}: 147—148° (K., OSTERSETZER, *M.* **37**, 46). — Gibt beim Kochen mit 45%iger Schwefelsäure 3-Amino-2.2.3.5.5-pentamethyl-tetrahydrofuran (K., O.). — Chloracetat $C_9H_{21}O_2N + C_2H_3O_2Cl$. Krystalle (aus Alkohol durch Äther). F: 142—144°; sehr leicht löslich in Alkohol (K.). — Pikrat $C_9H_{21}O_2N + C_6H_3O_7N_3$. F: 134—137° (K., O.).

3. Aminoderivate eines Heptadecandiols $C_{17}H_{36}O_2$ mit unbekannter Stellung der OH-Gruppen.

Aminoheptadecandiol, Dihydrosphingosin $C_{17}H_{37}O_2N = CH_3\cdot[CH_2]_{13}\cdot C_3H_4(OH)_2(NH_2)$. *B.* Durch Einw. von Wasserstoff auf Sphingosin in Äther bei Gegenwart von kolloidalem Palladium (LEVENE, JACOBS, *J. biol. Chem.* **11**, 550). — Gibt bei der Oxydation mit CrO_3 in Eisessig n-Pentadecylsäure (LEVENE, WEST, *J. biol. Chem.* **16**, 552; **18**, 482). Liefert mit Jodwasserstoffsäure bei 125° Sphingamin (S. 398) (L., J., *J. biol. Chem.* **11**, 553), mit Jodwasserstoffsäure und Phosphoniumjodid in Eisessig bei 100° Sphingin (S. 447) (L., W., *J. biol. Chem.* **24**, 67). Sphingamin entsteht auch durch Behandlung von Dihydrosphingosin mit $SOCl_2$ und Reduktion des Reaktionsproduktes mit Natrium und Alkohol (L., J., *J. biol. Chem.* **11**, 554). Dihydrosphingosin gibt mit salpetriger Säure Dihydrosphingosol (Ergw. Bd. I, S. 278) (L., W., *J. biol. Chem.* **24**, 67). — $2C_{17}H_{37}O_2N + H_2SO_4$. Krystallpulver. F: 235°; $[\alpha]_D^{20}$: —10,67° (p = 3 in alkoh. Schwefelsäure) (L., J., *J. biol. Chem.* **11**, 550). — Pikrat $C_{17}H_{37}O_2N + C_6H_3O_7N_3$. F: 88—89° (L., W., *J. biol. Chem.* **24**, 66). — Pikrolonat $C_{17}H_{37}O_2N + C_{10}H_8O_5N_4$. Erweicht bei 110°, F: 120—121° (L., W.).

Sphingosindibromid $C_{17}H_{35}O_2NBr_2 = CH_3\cdot[CH_2]_{11}\cdot CHBr\cdot CHBr\cdot C_3H_4(OH)_2(NH_2)$. *B.* Aus Sphingosinsulfat und Brom in Chloroform (LEVENE, WEST, *J. biol. Chem.* **24**, 65). — $2C_{17}H_{35}O_2NBr_2 + H_2SO_4$. Hellgraues Krystallpulver (aus Essigsäure). Unlöslich in Alkohol, Äther, löslich in Chloroform und Essigsäure.

b) Aminoderivat einer Dioxy-Verbindung $C_nH_{2n}O_2$.

Aminoderivat eines Heptadecendiols $C_{17}H_{34}O_2 = CH_3\cdot[CH_2]_{11}\cdot CH:CH\cdot C_3H_5(OH)_2$.

Aminoheptadecendiol, Sphingosin $C_{17}H_{35}O_2N = CH_3\cdot[CH_2]_{11}\cdot CH:CH\cdot C_3H_4(OH)_2(NH_2)$ (vgl. *Hptw.* Syst. No. 4777). Zur Konstitution vgl. LEVENE, JACOBS, *J. biol. Chem.* **11**, 548; LE., WEST, *J. biol. Chem.* **16**, 549; **18**, 481; **24**, 63; LE., HALLER, *J. biol. Chem.* **63**, 669; RIESSER, THIERFELDER, *H.* **77**, 510; THOMAS, THIERFELDER, *H.* **77**, 513; LAPWORTH, *Soc.* **103**, 1034. — *B.* Durch Spaltung von Cerebron (Phrenosin) (Syst. No. 4777) mit verd. Salzsäure oder Schwefelsäure (THUDICHUM, *J. pr.* [2] **25**, 22; **60**, 493; THIERFELDER, *H.* **43**, 29; KITAGAWA, THIE., *H.* **49**, 288; LE., J., *J. biol. Chem.* **11**, 548; ROSENHEIM, *Biochem. J.* **10**, 149; LA., *Soc.* **103**, 1032; vgl. a. THO., THIE., *H.* **77**, 514). Durch Spaltung von Kerasin (Syst. No. 4777) mit methylalkoholischer Schwefelsäure (THIE., *H.* **85**, 53). Bei der Spaltung eines Lipoids aus Rinder- oder Pferdenieren mit alkoh. Schwefelsäure (RO., MACLEAN, *Biochem. J.* **9**, 108). Vgl. a. die Artikel Sphingosinmonomethyläther und Sphingosindimethyläther (S. 449). — Nadelförmige Krystalle (aus Äther) (THO., THIE., *H.* **77**, 513 Anm. 1). — Gibt bei der Oxydation mit CrO_3 in Eisessig n-Tridecylsäure (LE., W., *J. biol. Chem.* **16**, 549; **18**, 482; LA., *Soc.* **103**, 1033). Die Ozonspaltung des Sphingosins liefert n-Tridecylsäure und andere Produkte (LE., W., *J. biol. Chem.* **18**, 483). Sphingosin gibt in Äther mit Wasserstoff in Gegenwart von kolloidalem Palladium Dihydrosphingosin (s. oben) (LE., J., *J. biol. Chem.* **11**, 550). Liefert mit Brom in Chloroform Sphingosindibromid (s. oben) (LE., W., *J. biol. Chem.* **24**, 65). Gibt bei der Acetylierung je nach den Bedingungen Diacetylsphingosin (LE., J.,

J. biol. Chem. **11**, 551) oder Triacetylsphingosin (LE., J.; THOMAS, THIERFELDER, *H.* **77**, 511). — $2C_{17}H_{35}O_2N + H_2SO_4$. Krystallinisch. F: 233—234° (Zers.) (LE., J., *J. biol. Chem.* **11**, 549), 243—244°, zersetzt sich bei 250° (ROSENHEIM, MACLEAN, *Biochem. J.* **9**, 108). $[\alpha]_D^{20}$: —13,12° (in Chloroform + Eisessig) (LE., J.); $[\alpha]_D^{18}$: —9,47° (in methylalkoholischer Schwefelsäure) (Ro., *Biochem. J.* **10**, 149). Unlöslich in Alkohol (Ro.). — Diacetat $C_{17}H_{35}O_2N + 2C_2H_4O_2$. Nadeln (aus Eisessig + Petroläther) (LE., J.). — Pikrolonat $C_{17}H_{35}O_2N + C_{10}H_8O_5N_4$. F: 87—89° (LE., W., *J. biol. Chem.* **24**, 64).

Sphingosinmonomethyläther $C_{18}H_{37}O_2N = CH_3\cdot[CH_2]_{11}\cdot CH:CH\cdot C_2H_4(O\cdot CH_3)(OH)(NH_2)$. *B.* Bei der Spaltung von Kerasin (Syst. No. 4777) mit methylalkoholischer Schwefelsäure (ROSENHEIM, *Biochem. J.* **10**, 157). — Krystalle. — $C_{18}H_{37}O_2N + HCl$. Tafeln (aus Alkohol + Aceton). F: 141°. — Das Sulfat ist leicht löslich in Alkohol.

Sphingosindimethyläther $C_{19}H_{39}O_2N = CH_3\cdot[CH_2]_{11}\cdot CH:CH\cdot C_2H_4(O\cdot CH_3)_2(NH_2)$. *B.* Bei der Spaltung von Cerebron (Phrenosin) (Syst. No. 4777) mit methylalkoholischer Schwefelsäure (KITAGAWA, THIERFELDER, *H.* **49**, 286; ROSENHEIM, *Biochem. J.* **10**, 149; vgl. RIESSER, THIERFELDER, *H.* **77**, 510; LEVENE, JACOBS, *J. biol. Chem.* **11**, 552). Bei der Spaltung von Kerasin (Syst. No. 4777) mit methylalkoholischer Schwefelsäure (THIERFELDER, *H.* **85**, 53). — Krystalle. — $C_{19}H_{39}O_2N + HCl$. Tafeln (aus Alkohol oder Aceton). F: 139° (TH.), 133° bis 134° (Ro.). — Das Sulfat ist leicht löslich in Alkohol (Ro.).

Sphingosindiäthyläther $C_{21}H_{43}O_2N = CH_3\cdot[CH_2]_{11}\cdot CH:CH\cdot C_3H_4(O\cdot C_2H_5)_2(NH_2)$. *B.* Bei der Spaltung von Cerebron (Phrenosin) (Syst. No. 4777) mit siedender 10%iger alkoholischer Schwefelsäure (RIESSER, THIERFELDER, *H.* **77**, 508). — $C_{21}H_{43}O_2N + HCl$. Mikroskopische Plättchen (aus Aceton). F: 113—115°. Schwer löslich in heißem Aceton, leicht in Alkohol und warmem Äther.

Diacetylsphingosin $C_{21}H_{39}O_4N = C_{17}H_{33}O_2N(CO\cdot CH_3)_2$. *B.* Aus Sphingosin durch Auflösen in siedendem Acetanhydrid und Eindampfen der Lösung unter vermindertem Druck (LEVENE, JACOBS, *J. biol. Chem.* **11**, 551). — Krystalle (aus Aceton).

Triacetylsphingosin $C_{23}H_{41}O_5N = CH_3\cdot[CH_2]_{11}\cdot CH:CH\cdot C_2H_4(O\cdot CO\cdot CH_3)_2(NH\cdot CO\cdot CH_3)$. *B.* Aus Sphingosin durch Erwärmen mit Acetanhydrid auf dem Wasserbade und Eindampfen der erhaltenen Lösung zur Trockne (LEVENE, JACOBS, *J. biol. Chem.* **11**, 551), durch Auflösen in überschüssigem Acetylchlorid oder durch Kochen mit Acetanhydrid und Natriumacetat (THOMAS, THIERFELDER, *H.* **77**, 511, 513). — Nadeln (aus Äther). F: 98—100° (THO., THIE.), 102—103° (L., J.). Sehr leicht löslich in Alkohol (THO., THIE.).

D. Oxo-amine.

1. Aminoderivate der Monooxo-Verbindungen.

a) Aminoderivate der Monooxo-Verbindungen $C_nH_{2n}O$.

1. Aminoderivate des Äthanals $C_2H_4O = CH_3\cdot CHO$.

Aminoäthanal, Aminoacetaldehyd $C_2H_5ON = H_2N\cdot CH_2\cdot CHO$ *(S. 307)*. *B.* Das Hydrochlorid entsteht aus Äpfelsäurediazid in Äther beim Erwärmen mit Alkohol und Behandlung des Reaktionsproduktes mit verd. Salzsäure (CURTIUS, *J. pr.* [2] **95**, 212). Über Bildung von Aminoacetaldehyd bei der Elektrolyse von Isoserin (NEUBERG, *Bio. Z.* **17**, 277) vgl. N., SCOTT, LACHMANN, *Bio. Z.* **24**, 160. — $2C_2H_5ON + 2HCl + PtCl_4 + 4C_2H_5\cdot OH$. Gelbe Nädelchen (aus Alkohol) (C.).

Aminoacetaldehyd - diäthylacetal, Aminoacetal, β.β - Diäthoxy - äthylamin $C_6H_{15}O_2N = H_2N\cdot CH_2\cdot CH(O\cdot C_2H_5)_2$ *(S. 308)*. — $[Pt(C_6H_{15}O_2N)_4]Cl_2$. Tetragonale Krystalle (FEDOROW, *Z. Kr.* **54**, 38). F: 130,5°. Leicht löslich in Wasser; reagiert mit $AgNO_3$ sofort (TSCHUGAJEW, OBELKIN, *C. r.* **155**, 1021, 1022). — $[Pt(C_6H_{15}O_2N)_2Cl_2]$. Gelbe Nadeln (aus Alkohol); F: 133° (TSCH., O.). Ziemlich löslich in den meisten organischen Lösungsmitteln. Ist in Benzol und Äthylenbromid assoziiert. Die Leitfähigkeit in Methanol ist gering. Reagiert in alkoh. Lösung mit $AgNO_3$ nur langsam. — $[Pt(C_6H_{15}O_2N)_4]PtCl_4$. Rosafarbene Nadeln. F: 127°; Leitfähigkeit in Methanol: TSCH., O. — $[Pt(C_6H_{15}O_2N)_2(NH_3)_2]Cl_2$. Gummiartige Masse (TSCH., O.). — $[Pt(C_6H_{15}O_2N)_2(NH_3)_2]PtCl_4$. Mikroskopische, lilafarbene

Nadeln. F: 151°; unlöslich in Wasser und den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln (TSCH., O.).

Formylamino-acetal $C_7H_{15}O_3N = OHC\cdot NH\cdot CH_2\cdot CH(O\cdot C_2H_5)_2$. *B.* Man bewahrt ein Gemisch von Aminoacetal und Ameisensäureäthylester über Nacht auf und erhitzt dann im Rohr auf 100° (GABRIEL, BACHSTEZ, *B.* **47**, 3169). — Öl. Kp_{14}: 141—142°; Kp_{22}: 157° bis 158°. Löslich in Wasser, Alkohol, Äther, Benzol. — Gibt mit P_2S_5 Thiazol (Syst. No. 4192).

Chloracetamino-acetal $C_8H_{16}O_3NCl = CH_2Cl\cdot CO\cdot NH\cdot CH_2\cdot CH(O\cdot C_2H_5)_2$. *B.* Aus Chloracetylchlorid und Aminoacetal in Äther (HARRIES, PETERSEN, *B.* **43**, 638). — Krystalle. F: 29—30°. $Kp_{0,14}$: 80—85°. Leicht löslich in Äther, Benzol, Wasser.

Carbäthoxyamino-acetaldehyd $C_5H_9O_3N = C_2H_5\cdot O_2C\cdot NH\cdot CH_2\cdot CHO$. *B.* Man behandelt Allyl-carbamidsäureäthylester in Eisessig mit 8—10%igem Ozon und erwärmt die Lösung des Ozonids auf dem Wasserbade (HARRIES, DÜVEL, *B.* **47**, 3345). — Öl von glycerinähnlicher Konsistenz. $Kp_{0,5}$: 79—80°. $D_4^{21,5}$: 1,1484. $n_\alpha^{21,5}$: 1,4397; $n_D^{21,5}$: 1,4422; $n_\beta^{21,5}$: 1,4487; $n_\gamma^{21,5}$: 1,4537. Schwer löslich in Wasser, leicht in organischen Lösungsmitteln. — Reduziert FEHLINGsche Lösung und ammoniakalische Silberlösung. Bildet ein bei 270° noch nicht schmelzendes p-Nitro-phenylhydrazon.

Azido-äthylendiurethan $C_8H_{15}O_4N_5 = C_2H_5\cdot O_2C\cdot NH\cdot CH(N_3)\cdot CH_2\cdot NH\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus Azidobernsteinsäurediazid beim Kochen mit absol. Alkohol (CURTIUS, HARTMANN, *B.* **45**, 1056). — Dunkelgelbes Öl. Zersetzt sich beim Aufbewahren unter Bildung von Krystallen [Nädelchen (aus Benzol + Ligroin); F: 60—65°; verflüchtigt sich zum Teil im Vakuum] (C., *B.* **45**, 1056, 1092). Wird beim Kochen mit Säuren und Alkalien gespalten (C., *B.* **45**, 1070, 1092).

Methyl-[β-oxo-äthyl]-carbamidsäurepropylester $C_7H_{13}O_3N = OHC\cdot CH_2\cdot N(CH_3)\cdot CO_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_3$ [1]). *B.* Beim Erhitzen von [β-Oxy-äthyl]-carbamidsäurepropylester mit Formaldehydlösung im Rohr auf 145° (HESS, UIBRIG, *B.* **48**, 1983). — Kp_{12}: 103—105°; schwer löslich in Wasser. — Reduziert ammoniakalische Silberlösung. Gibt ein krystallinisches Phenylhydrazon.

2. Aminoderivate der Monooxo-Verbindungen C_3H_6O.

1. *Aminoderivate des Propanals* $C_3H_6O = CH_3\cdot CH_2\cdot CHO$.

„β-Homomuscarin" $C_6H_{15}O_2N = (CH_3)_3N(OH)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CHO$. *B.* Das Chlorid entsteht aus dem Diäthylacetal (s. u.) und konz. Salzsäure (BRABANT, *H.* **86**, 212). — Chlorid. Etwas hygroskopische Krystalle. Leicht löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Äther. — $C_6H_{14}ON\cdot Cl + AuCl_3$. Strohgelbe, mikroskopische Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 150—155° (Zers.). Unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol. Zersetzt sich beim Kochen mit Wasser unter Goldabscheidung. — $2C_6H_{14}ON\cdot Cl + PtCl_4$. Mikroskopische, schwach orangegelbe Stäbchen (aus Wasser). Zersetzt sich, ohne zu schmelzen, bei ca. 156—160°. Schwer löslich in kaltem Alkohol und Wasser.

β-Homomuscarin-diäthylacetal $C_{10}H_{25}O_3N = (CH_3)_3N(OH)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH(O\cdot C_2H_5)_2$. *B.* Das Chlorid entsteht aus β-Chlor-propionaldehyd-diäthylacetal und Trimethylamin in 33%iger alkoholischer Lösung bei 100° im Rohr (BRABANT, *H.* **86**, 209). — Chlorid. Sehr hygroskopische Nadeln. Löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Äther. — $C_{10}H_{24}O_2N\cdot Cl + AuCl_3$. Strohgelbe Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 93—95° (Zers.). Leicht löslich in Alkohol, unlöslich in Wasser. Zersetzt sich in wäßr. Lösung unter Goldabscheidung. — $2C_{10}H_{24}O_2N\cdot Cl + PtCl_4$. Orangerote Krystalle (aus Methanol). Zersetzt sich bei ca. 190—195°. Leicht löslich in Wasser.

Semicarbazon des β-Homomuscarinchlorids $C_7H_{17}ON_4Cl = (CH_3)_3N(Cl)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH:N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$. Krystalle (aus Wasser). F: 247,5° (korr.) (BRABANT, *H.* **86**, 214).

2. *Aminoderivate des Propanons* $C_3H_6O = CH_3\cdot CO\cdot CH_3$.

Aminopropanon, Aminoaceton, Acetonylamin $C_3H_7ON = CH_3\cdot CO\cdot CH_2\cdot NH_2$ *(S. 314)*. *B.* Das Hydrochlorid entsteht in geringer Menge aus dem Additionsprodukt von Hexamethylentetramin mit Chloraceton oder Jodaceton beim Aufbewahren mit alkoh. Salzsäure (MANNICH, HAHN, *B.* **44**, 1552). — Das salzsaure Salz gibt mit KNO_2 in wäßr.

---

[1]) Besitzt vielleicht in Übereinstimmung mit ähnlich formulierten Verbindungen (HESS, UIBRIG, *B.* **48**, 1976; KOHN, *B.* **49**, 250; ROLFES, *B.* **53**, 2205; HESS, Priv.-Mitt.) die Struktur eines Oxazolidin-N-carbonsäurepropylesters $\begin{array}{l} H_2C\cdot CH_2\cdot N\cdot CO_2\cdot C_3H_7 \\ \quad | \qquad\qquad | \\ \quad O\text{———}CH_2 \end{array}$.

Lösung Acetol (HILDESHEIMER, *B.* **43**, 2804). Liefert mit Acetylbrenztraubensäureester in alkal. Lösung 4-Methyl-3-acetyl-pyrrol-carbonsäure-(2) und eine isomere Verbindung $C_8H_9O_3N$ (s. u.) (PILOTY, BLÖMER, *B.* **45**, 3752)[1]). Gibt in siedender Natronlauge mit Natriumsuccinylobernsteinsäurediäthylester die Verbindung nebenstehender Formel (Syst. No. 3484) (P., *B.* **43**, 493).

$CH_3 \cdot C$—C—CH_2—C—NH—CH ; HC—NH—C—CH_2—C—$C \cdot CH_3$ (?)

Verbindung $C_8H_9O_3N$. *B.* Aus Aminoaceton und Acetylbrenztraubensäureäthylester in alkal. Lösung, neben 4-Methyl-3-acetyl-pyrrol-carbonsäure-(2) (PILOTY, BLÖMER, *B.* **45**, 3752)[1]). — Schmilzt bei ca. 250° (Zers.).

1.3-Diamino-propanon-(2), α.α'-Diamino-aceton $C_3H_8ON_2 = H_2N \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot NH_2$ *(S. 318)*. *B.* Aus Citronensäuretriazid beim Erwärmen mit verd. Salzsäure auf höchstens 40° (CURTIUS, *J. pr.* [2] **95**, 252). Zur Bildung aus Diisonitrosoaceton durch Reduktion mit $SnCl_2$ vgl. KOESSLER, HANKE, *Am. Soc.* **40**, 1718. — Das Hydrochlorid liefert beim Versetzen mit 1 Mol KCON oder AgCON in wenig Wasser salzsaures 4-Aminomethyl-imidazolon-(2) (Syst. No. 3774) (FRANCHIMONT, DUBSKY, *R.* **30**, 192; *C.* **1911** I, 207); bei der Einw. von 2 Mol KCON entsteht 4-Ureidomethyl-imidazolon-(2) (Syst. No. 3774) (F., D.; RÜGHEIMER, MISCHEL, *B.* **25**, 1567). Gibt mit 1 Mol KSCN oder NaSCN 2-Thio-4-aminomethyl-dihydroimidazol und wenig 2-Thio-4-[thioureido-methyl]-dihydroimidazol (PYMAN, *Soc.* **99**, 671; K., H., *Am. Soc.* **40**, 1719). — $C_3H_8ON_2 + 2HCl + H_2O$. Zersetzt sich bei 180° (FRANCHIMONT, DUBSKY, *R.* **30**, 178).

α.α'-Bis-acetamino-aceton $C_7H_{12}O_3N_2 = (CH_3 \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2)_2CO$ *(S. 318)*. *B.* Bei kurzem Kochen von salzsaurem α.α'-Diamino-aceton mit Natriumacetat, Acetylchlorid und Essigsäure (FRANCHIMONT, DUBSKY, *R.* **30**, 181; *C.* **1911** I, 207). Unlöslich in Benzol und Petroläther. — Geht beim Kochen mit Acetanhydrid in α.α'-Bis-diacetamino-aceton über.

α.α'-Bis-diacetamino-aceton $C_{11}H_{16}O_5N_2 = [(CH_3 \cdot CO)_2N \cdot CH_2]_2CO$. *B.* Beim Kochen von α.α'-Bis-acetamino-aceton mit Acetanhydrid (FRANCHIMONT, DUBSKY, *R.* **30**, 181; *C.* **1911** I, 207). — Nadeln (aus angesäuertem Alkohol). F: 98—108°. Leicht löslich in Benzol, Äthylacetat und heißem Alkohol, unlöslich in kaltem Alkohol und kaltem Petroläther.

α.α'-Bis-[carbäthoxy-amino]-aceton $C_9H_{16}O_5N_2 = (C_2H_5 \cdot O_2C \cdot NH \cdot CH_2)_2CO$. *B.* Aus salzsaurem α.α'-Diamino-aceton und Chlorameisensäureäthylester in wäßrig-alkoholischer Lösung bei Gegenwart von Na_2CO_3 (FRANCHIMONT, DUBSKY, *R.* **30**, 179). — Blättchen (aus Wasser). F: 136—137°. Leicht löslich in Alkohol und heißem Wasser, schwer in Äther, fast unlöslich in kaltem Wasser. — Gibt mit absol. HNO_3 das Dinitroderivat (s. u.).

α.α'-Bis-[acetyl-carbäthoxy-amino]-aceton $C_{13}H_{20}O_7N_2 = [C_2H_5 \cdot O_2C \cdot N(CO \cdot CH_3) \cdot CH_2]_2CO$. *B.* Aus α.α'-Bis-[carbäthoxy-amino]-aceton durch Erhitzen mit Essigsäureanhydrid in Gegenwart von $ZnCl_2$ (FRANCHIMONT, DUBSKY, *R.* **30**, 180). — Nadeln (aus Äther + Petroläther). F: 61—62°. Leicht löslich in Äther.

α.α'-Bis-[nitro-carbäthoxy-amino]-aceton $C_9H_{14}O_9N_4 = [C_2H_5 \cdot O_2C \cdot N(NO_2) \cdot CH_2]_2CO$. *B.* Aus α.α'-Bis-[carbäthoxy-amino]-aceton und der 10-fachen Gewichtsmenge absol. HNO_3 (FRANCHIMONT, DUBSKY, *R.* **30**, 180). — Nadeln (aus absol. Alkohol). F: 56—57°.

3. Aminoderivate der Monooxo-Verbindungen C_4H_8O.

1. *Aminoderivate des Butanals* $C_4H_8O = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CHO$.

4-Dimethylamino-butanal, γ-Dimethylamino-butyraldehyd $C_6H_{13}ON = (CH_3)_2N \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CHO$. *B.* Aus Dimethyl-[β-allyl-äthyl]-amin bei der Ozonspaltung (HARRIES, DÜVEL, *A.* **410**, 63). — Wasserhelles dickes Öl. Siedet unter 12 mm Druck bei 42—45° und geht dabei teilweise in die Verbindung $C_{12}H_{24}ON_2$ über, die auch bei Behandlung des Aldehyds mit wasserentziehenden Mitteln entsteht.

Verbindung $C_{12}H_{24}ON_2$. *B.* Aus γ-Dimethylamino-butyraldehyd (s. o.) — Gelbliches, stark alkalisch reagierendes Öl von widerlichem Geruch. Kp_{11}: 142° (HARRIES, DÜVEL, *A.* **410**, 64). Wirkt nur sehr schwach reduzierend.

γ-Dimethylamino-butyraldehyd-diäthylacetal $C_{10}H_{23}O_2N = (CH_3)_2N \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(O \cdot C_2H_5)_2$. *B.* Beim Einleiten von HCl in die alkoh. Lösung von salzsaurem γ-Dimethylamino-butyraldehyd (HARRIES, DÜVEL, *A.* **410**, 65). — Flüssig. Kp_{11}: 94—95°. $D_4^{20,5}$: 0,8662. $n_D^{20,5}$: 1,4227. — Saures Oxalat $C_{10}H_{23}O_2N + C_2H_2O_4$. Blättchen (aus Alkohol + Äther). F: 118°. — Pikrat $C_{10}H_{23}O_2N + C_6H_3O_7N_3$. F: 113—114°.

---

1) Vgl. dazu nach dem Literatur-Schlußtermin des Ergänzungswerkes [1. I. 1920] H. FISCHER, STURM, FRIEDRICH, *A.* **461**, 244.

Trimethyl-[δ.δ-diäthoxy-butyl]-ammoniumhydroxyd $C_{11}H_{27}O_3N = (CH_3)_3N(OH)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH(O\cdot C_2H_5)_2$. — Jodid $C_{11}H_{26}O_2N\cdot I$. Weißes Pulver; erweicht bei 40°; ist bei 50° völlig geschmolzen; sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Äther (HARRIES, DÜVEL, *A.* **410**, 67). — Liefert bei der Einw. von Silberoxyd und Destillation der entstehenden Ammoniumbase Crotonaldehyddiäthylacetal.

2. *Aminoderivate des Butanons* $C_4H_8O = CH_3\cdot CH_2\cdot CO\cdot CH_3$.

3-Amino-butanon-(2), Methyl-[α-amino-äthyl]-keton $C_4H_9ON = CH_3\cdot CH(NH_2)\cdot CO\cdot CH_3$ *(S. 319)*. *B.* Bei der Reduktion von Diacetylmonoxim mit Zinnchlorür und rauchender Salzsäure bei 15°; Ausbeute ca. 90% der Theorie (FARGHER, PYMAN, *Soc.* **115**, 233). Beim Kochen von [α-Phthalimido-propionyl]-malonsäurediäthylester mit Jodwasserstoffsäure (Kp: 127°) (GABRIEL, *B.* **46**, 1345). — Gibt mit festem Kaliumhydroxyd Tetramethylpyrazin und ein hellgelbes Öl, das Pyrrolreaktion zeigt (PILOTY, *B.* **43**, 496). Gibt mit Acetylbrenztraubensäureäthylester in verdünnter alkalischer Lösung 4.5-Dimethyl-3-acetyl-pyrrol-carbonsäure-(2) (PI., BLÖMER, *B.* **45**, 3750). Mit Oxalessigsäurediäthylester entsteht 4.5-Dimethyl-pyrrol-dicarbonsäure-(2.3)-äthylester-(3) (PI., WILKE, *B.* **45**, 2587); bei Anwendung von Oxalessigsäuremonoäthylester entsteht daneben noch die Verbindung

$$\begin{matrix} CH_3\cdot C\text{———}C(CO_2\cdot C_2H_5)\cdot C(OH)(CO_2H)\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5 \\ CH_3\cdot C\text{—}N{=}C\cdot CO_2H \end{matrix}$$

(?) (Syst. No. 3364) (PILOTY, WILKE, *B.* **46**, 1599). — $C_4H_9ON + HI$. Krystallpulver (aus Alkohol + Äther). F: 89° (G.).

4-Dimethylamino-butanon-(2), Methyl-[β-dimethylamino-äthyl]-keton $C_6H_{13}ON = (CH_3)_2N\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Aus Methylenaceton und Dimethylamin (BAYER & Co., D. R. P. 233519; *C.* **1911** I, 1333; *Frdl.* **10**, 1011). Durch Kondensation von Aceton mit Dimethylaminomethanol oder Tetramethyldiaminomethan — bezw. mit einem Gemisch von Dimethylamin und Formaldehyd-Lösung — in alkal. Lösung (B. & Co., D. R. P. 254714; *C.* **1913** I, 352; *Frdl.* **11**, 785) oder in wäßr. Lösung (MANNICH, *Ar.* **255**, 266) in Gegenwart von Benzol unter Zusatz von Kochsalz (B. & Co., D. R. P. 267347; *C.* **1913** II, 2068; *Frdl.* **11**, 788). Durch Kondensation von Aceton mit dem Kondensationsprodukt aus Dimethylamin, Formaldehyd und Anilin (B. & Co., D. R. P. 266656; *C.* **1913** II, 1832; *Frdl.* **11**, 786). — Öl von stark ammoniakalischem Geruch. Kp_{18}: 57—58° (B. & Co.); Kp_{13}: 50—52°; löslich in Wasser (M.). — Bei der Reduktion entsteht 4-Dimethylamino-butanol-(2) (B. & Co.). — Hydrochlorid. Sehr hygroskopische Krystalle (M.). — $C_6H_{13}ON + HCl + AuCl_3$. Nadeln (aus Alkohol). F: 124—126° (M.).

4-Diäthylamino-butanon-(2), Methyl-[β-diäthylamino-äthyl]-keton $C_8H_{17}ON = (C_2H_5)_2N\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Man kondensiert Diäthylaminomethanol mit Aceton in alkal. Lösung (BAYER & Co., D. R. P. 266656; *C.* **1913** II, 1832; *Frdl.* **11**, 786) oder in wäßr. Lösung in Gegenwart von Benzol unter Zusatz von Kochsalz (B. & Co., D. R. P. 267347; *C.* **1913** II, 2068; *Frdl.* **11**, 788). — Ammoniakalisch riechendes Öl. Kp_{16}: 72—76°. Schwer löslich in Wasser.

Methyl-bis-[γ-oxo-butyl]-amin $C_9H_{17}O_2N = CH_3\cdot N(CH_2\cdot CH_2\cdot CO\cdot CH_3)_2$. *B.* Durch 8-stdg. Kochen von Methylaminhydrochlorid, wäßr. Formaldehydlösung und Aceton (MANNICH, *Ar.* **255**, 267). — Krystalle (aus Äther). F: 132°. Leicht löslich in Wasser und Alkohol mit stark alkal. Reaktion. — $C_9H_{17}O_2N + HCl + AuCl_3$. Gelbe Prismen. F: 153° (Zers.). — Chloroplatinat. Orangerote Prismen. Ziemlich leicht löslich in Wasser.

4. Aminoderivate der Monooxo-Verbindungen $C_5H_{10}O$.

1. *Aminoderivat des Pentanons-(3)* $C_5H_{10}O = CH_3\cdot CH_2\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH_3$.

2-Amino-pentanon-(3), Äthyl-[α-amino-äthyl]-keton, α-Amino-diäthylketon $C_5H_{11}ON = CH_3\cdot CH_2\cdot CO\cdot CH(NH_2)\cdot CH_3$ *(S. 320)*. Gibt mit Oxalessigsäuremono- oder -diäthylester in alkal. Lösung 5-Methyl-4-äthyl-pyrrol-dicarbonsäure-(2.3)-äthylester-(3) (PILOTY, WILKE, BLÖMER, *A.* **407**, 34; P., W., *B.* **45**, 2591).

2. *Aminoderivate des 2-Methyl-butanons-(3)* $C_5H_{10}O = CH_3\cdot CO\cdot CH(CH_3)_2$.

1-Dimethylamino-2-methyl-butanon-(3), Methyl-[β-dimethylamino-isopropyl]-keton $C_7H_{15}ON = (CH_3)_2N\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Aus Methylisopropenylketon und Dimethylamin in wäßr. Lösung (BAYER & Co., D. R. P. 233519; *C.* **1911** I, 1333; *Frdl.* **10**, 1011). Durch Kondensation von Methyläthylketon mit Dimethylaminomethanol oder Tetramethyldiaminomethan in alkal. Lösung (B. & Co., D. R. P. 254714; *C.* **1913** I, 352; *Frdl.* **11**, 783) oder in wäßr. Lösung in Gegenwart von Benzol unter Zusatz von Kochsalz (B. & Co., D. R. P. 267347; *C.* **1913** II, 2068; *Frdl.* **11**, 788). Durch Kondensation von Methyläthylketon mit N.N-Dimethyl-N'.N'-diäthyl-diaminomethan in wäßr. Lösung (B. & Co., D. R. P. 266656; *C.* **1913** II, 1832; *Frdl.* **11**, 787). — Farbloses, coniinartig riechendes Öl.

Kp_{13}: 51—51,5°. Leicht löslich in Wasser. — Gibt bei der Reduktion mit Na-Amalgam oder bei der elektrolytischen Reduktion 1-Dimethylamino-2-methyl-butanol-(3) (B. & Co., D. R. P. 233519).

1-Diäthylamino-2-methyl-butanon-(3), Methyl-[β-diäthylamino-isopropyl]-keton $C_9H_{19}ON = (C_2H_5)_2N\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Durch Kondensation von Methyläthylketon mit Diäthylaminomethanol in alkal. Lösung (BAYER & Co., D. R. P. 266656; *C.* **1913** II, 1832; *Frdl.* **11**, 786) oder in wäßr. Lösung in Gegenwart von Benzol unter Zusatz von Kochsalz (B. & Co., D. R. P. 267347; *C.* **1913** II, 2068; *Frdl.* **11**, 788). Durch Kondensation von Methyläthylketon mit N.N-Dimethyl-N'.N'-diäthyl-diaminomethan in wäßr. Lösung (B. & Co., D. R. P. 266656; *C.* **1913** II, 1832; *Frdl.* **11**, 787). Methyl-[β-diäthylamino-isopropyl]-keton entsteht auch aus Diäthylamin und Methylisopropenylketon oder aus Methyläthylketon und Tetraäthyldiaminomethan (B. & Co., D. R. P. 267040; *C.* **1913** II, 1905; *Frdl.* **11**, 792). — Farbloses, schwach ammoniakalisch riechendes Öl. Kp_{16}: 77—78°. Schwer löslich in Wasser.

2-Amino-2-methyl-butanon-(3), Methyl-[α-amino-isopropyl]-keton $C_5H_{11}ON = CH_3\cdot CO\cdot C(CH_3)_2\cdot NH_2$. *B.* Das Hydrojodid entsteht beim Kochen von [α-Phthalimido-isobutyryl]-malonsäurediäthylester $C_6H_4(CO)_2N\cdot C(CH_3)_2\cdot CO\cdot CH(CO_2\cdot C_2H_5)_2$ (GABRIEL, *B.* **44**, 63) oder [α-Phthalimido-isobutyryl]-acetonitril mit Jodwasserstoffsäure (Kp: 127°) (G., *B.* **46**, 1349). — Öl. — Gibt mit Alkalien das Hydrat des 2.2.3.5.5.6-Hexamethyl-2.5-dihydro-pyrazins (Syst. No. 3468) und eine isomere Verbindung $C_{10}H_{18}N_2$ (Aminopyrrol oder Aminopyridin; Syst. No. 3392). — $C_5H_{11}ON + HCl$. Blätter (aus Alkohol + Essigester). F: 210—211°. — $C_5H_{11}ON + HI$. Säulen und Tafeln. F: 169—170°. Leicht löslich in Wasser und warmem Alkohol. — Nitrat. Krystalle. F: 132—133,5°. — $C_5H_{11}ON + HCl + AuCl_3$. Blättchen. Schmilzt bei 165° zu einer trüben Flüssigkeit, die bei stärkerem Erhitzen aufschäumt und bei 190° klar wird; leicht löslich in Wasser und Alkohol, schwer in Eisessig. — $2C_5H_{11}ON + 2HCl + PtCl_4$. Orangerote Prismen. F: 201° (Zers.); leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol. — Pikrat. F: 142—143,5°.

Methyl-[α-amino-isopropyl]-ketoxim, Amylennitrolamin $C_5H_{12}ON_2 = CH_3\cdot C(:N\cdot OH)\cdot C(CH_3)_2\cdot NH_2$ *(S. 320)*. *B.* Aus Methyl-[α-azido-isopropyl]-ketoxim bei der Reduktion mit H_2S (FORSTER, VAN GELDEREN, *Soc.* **99**, 242).

4.4-Dichlor-2-amino-2-methyl-butanon-(3), Dichlormethyl-[α-amino-isopropyl]-keton $C_5H_9ONCl_2 = CHCl_2\cdot CO\cdot C(CH_3)_2\cdot NH_2$. *B.* Das Hydrochlorid entsteht beim Kochen von 4.4-Dichlor-3.5-dioxo-2.2-dimethyl-1-[o-carbomethoxy- oder o-carbäthoxy-benzoyl]-pyrrolidin

$$\begin{matrix} Cl_2C\text{———}CO \\ OC\text{—}C(CH_3)_2 \end{matrix}\!\!>N\cdot CO\cdot C_6H_4\cdot CO_2\cdot R$$

mit rauchender Salzsäure und Eisessig (GABRIEL, *B.* **46**, 1331, 1336). — $C_5H_9ONCl_2 + HCl$. Nadeln. F: 203° (Zers.). Leicht löslich in Wasser. Schmeckt süß.

4-Brom-2-amino-2-methyl-butanon-(3), Brommethyl-[α-amino-isopropyl]-keton $C_5H_{10}ONBr = CH_2Br\cdot CO\cdot C(CH_3)_2\cdot NH_2$. *B.* Das Hydrobromid entsteht beim Kochen von 4-Brom-3.5-dioxo-2.2-dimethyl-1-[o-carbomethoxy- oder o-carbäthoxy-benzoyl]-pyrrolidin

$$\begin{matrix} BrHC\text{———}CO \\ OC\text{—}C(CH_3)_2 \end{matrix}\!\!>N\cdot CO\cdot C_6H_4\cdot CO_2\cdot R$$

mit Bromwasserstoffsäure (GABRIEL, *B.* **46**, 1330, 1335). — $C_5H_{10}ONBr + HBr$. Blättchen und Tafeln (aus Aceton). F: 156°. Sehr leicht löslich in Wasser. — Pikrat $C_5H_{10}ONBr + C_6H_3O_7N_3$. Sintert von 130° an; schmilzt bei 135° zu einer trüben Flüssigkeit, die bei 147° klar wird.

4-Diäthylamino-2-methyl-butanon-(3), Diäthylaminomethyl-isopropyl-keton $C_9H_{19}ON = (CH_3)_2CH\cdot CO\cdot CH_2\cdot N(C_2H_5)_2$. *B.* Durch Erhitzen von γ-Diäthylamino-*α.α*-dimethyl-acetessigester mit verd. Salzsäure (GAULT, THIRODE, *C. r.* **150**, 1125). — Farblose Flüssigkeit. Kp: 182°; Kp_{14}: 75°.

Methyl-[β.β'-bis-dimethylamino-isopropyl]-keton, N.N.N'.N'-Tetramethyl-β-acetyl-trimethylendiamin $C_9H_{20}ON_2 = CH_3\cdot CO\cdot CH[CH_2\cdot N(CH_3)_2]_2$. *B.* Bei der Kondensation von Aceton mit Dimethylaminomethanol oder Tetramethyldiaminomethan in alkal. Lösung oder in wäßr. Lösung in Gegenwart von Benzol unter Zusatz von Kochsalz (BAYER & Co., D. R. P. 254714, 267347; *C.* **1913** I, 352; II, 2068; *Frdl.* **11**, 785, 789). — Öl. Kp_{16}: 96°. — Gibt beim Erhitzen mit verd. Schwefelsäure und Reduzieren des Reaktionsproduktes 1-Dimethylamino-2-methyl-butanol-(3) (B. & Co., D. R. P. 254713; *C.* **1913** I, 351; *Frdl.* **11**, 790).

Methyl-[β.β'-bis-diäthylamino-isopropyl]-keton, N.N.N'.N'-Tetraäthyl-β-acetyl-trimethylendiamin $C_{13}H_{28}ON_2 = CH_3\cdot CO\cdot CH[CH_2\cdot N(C_2H_5)_2]_2$. *B.* Man kondensiert Aceton mit Diäthylaminomethanol in alkal. Lösung oder in wäßr. Lösung in Gegenwart von Benzol unter Zusatz von Kochsalz (BAYER & Co., D. R. P. 266656, 267347; *C.* **1913** II, 1832, 2068; *Frdl.* **11**, 787, 789). — Öl. Kp_{7-8}: 95—100°.

5. Aminoderivate der Monooxo-Verbindungen $C_6H_{12}O$.

1. *Aminoderivate des Hexanons-(2)* $C_6H_{12}O = CH_3\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO\cdot CH_3$.

6-Äthylamino-hexanon-(2), Methyl-[δ-äthylamino-butyl]-keton $C_8H_{17}ON = C_2H_5\cdot NH\cdot CH_2\cdot [CH_2]_3\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* N-Äthyl-tetrahydropicolin $C_2H_5\cdot N<\frac{CH_2-CH_2}{C(CH_3):CH}>CH_2$ wird beim Lösen in Wasser zu Methyl-[δ-äthylamino-butyl]-keton aufgespalten (LIPP, WIDNMANN, *A.* **409**, 113). — Nicht als solches isoliert.

Methyl-[δ-äthylamino-butyl]-ketoxim $C_8H_{18}ON_2 = C_2H_5\cdot NH\cdot CH_2\cdot [CH_2]_3\cdot C(:N\cdot OH)\cdot CH_3$. *B.* Aus N-Äthyl-tetrahydropicolin und salzsaurem Hydroxylamin in wäßr. Lösung (LIPP, WIDNMANN, *A.* **409**, 114). — Tafeln (aus Alkohol). F: 96—97°. Sehr leicht löslich in kaltem Alkohol, schwer in kaltem Äther und kaltem Wasser, ziemlich leicht in warmem Äther und warmem Wasser.

Methyl-[δ-äthylamino-butyl]-keton-semicarbazon $C_9H_{20}ON_4 = C_2H_5\cdot NH\cdot CH_2\cdot [CH_2]_3\cdot C(:N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2)\cdot CH_3$. *B.* Aus N-Äthyl-tetrahydropicolin und salzsaurem Semicarbazid in wäßr. Lösung (LIPP, WIDNMANN, *A.* **409**, 115). — $C_9H_{20}ON_4 + HCl$. Prismen (aus Alkohol). F: 166—168° (Zers.). Ziemlich leicht löslich in Wasser, schwer in kaltem, leicht in heißem absolutem Alkohol.

2. *Aminoderivate des Hexanons-(3)* $C_6H_{12}O = CH_3\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH_3$.

6-Diäthylamino-hexanon-(3), Äthyl-[γ-diäthylamino-propyl]-keton $C_{10}H_{21}ON = (C_2H_5)_2N\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO\cdot C_2H_5$. *B.* Aus Äthyl-[γ-chlor-propyl]-keton und Diäthylamin im Rohr bei 100° (WOHLGEMUTH, *A. ch.* [9] **3**, 164). — Flüssigkeit, die sich an der Luft rasch bräunt. Kp_{11}: 95—96°; Kp_{17}: 102°.

Äthyl-[γ-diäthylamino-propyl]-keton-semicarbazon $C_{11}H_{24}ON_4 = (C_2H_5)_2N\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot C(:N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2)\cdot C_2H_5$. Durchscheinende Krystalle (aus Essigester). F: 108° (WOHLGEMUTH, *A. ch.* [9] **3**, 165).

3. *Aminoderivate des 2-Methyl-pentanons-(3)* $C_6H_{12}O = CH_3\cdot CH_2\cdot CO\cdot CH(CH_3)_2$.

1-Methylamino-2-methyl-pentanon-(3), Äthyl-[β-methylamino-isopropyl]-keton $C_7H_{15}ON = CH_3\cdot NH\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH_3$. *B.* Durch Kochen von Methylaminhydrochlorid mit Diäthylketon und wäßr. Formaldehydlösung (MANNICH, *Ar.* **255**, 271). — Farbloses Öl. Kp_{13}: 72—74°. Löslich in Wasser. — Gibt ein sehr zerfließliches Hydrochlorid. — $2C_7H_{15}ON + 2HCl + PtCl_4$. Orangegelbe Krystalle (aus heißem Wasser). F: 146—147°.

1-Dimethylamino-2-methyl-pentanon-(3), Äthyl-[β-dimethylamino-isopropyl]-keton $C_8H_{17}ON = (CH_3)_2N\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH_3$. *B.* Durch Kochen von Dimethylaminhydrochlorid mit Diäthylketon und wäßr. Formaldehydlösung (MANNICH, *Ar.* **255**, 268). — Farbloses Öl. Kp_{10}: 59—61°. Löslich in Wasser. — Hydrochlorid. Zerfließliche Krystalle (aus Aceton). F: ca. 105°. — $C_8H_{17}ON + HCl + AuCl_3$. Goldgelbe Prismen (aus verd. Alkohol). F: 71°.

Methyl-bis-[γ-oxo-β-methyl-n-amyl]-amin $C_{13}H_{25}O_2N = CH_3\cdot N[CH_2\cdot CH(CH_3)\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH_3]_2$. *B.* Durch Kochen von Methylaminhydrochlorid mit je 2 Mol Diäthylketon und Formaldehyd in wäßr. Lösung (MANNICH, *Ar.* **255**, 269, 274). — Fast farbloses, mit Wasser nicht mischbares Öl. Kp_{14}: 147—150° unter langsamer Zersetzung. — $C_{13}H_{25}O_2N + HCl$. Sehr zerfließliche Krystalle (aus Aceton). F: 104—106°. Löslich in Alkohol und Essigester. Die wäßr. Lösung schmeckt sehr bitter.

Dioxim des Methyl-bis-[γ-oxo-β-methyl-n-amyl]-amins $C_{13}H_{27}O_2N_3 = CH_3\cdot N[CH_2\cdot CH(CH_3)\cdot C(:N\cdot OH)\cdot CH_2\cdot CH_3]_2$. — $C_{13}H_{27}O_2N_3 + HCl + 2H_2O$. Krystalle (aus heißem Wasser); F: 192° (Zers.). Löslich in Alkohol, fast unlöslich in Aceton (MANNICH, *Ar.* **255**, 275).

Dimethyl-bis-[γ-oxo-β-methyl-n-amyl]-ammoniumhydroxyd $C_{14}H_{29}O_3N = [CH_3\cdot CH_2\cdot CO\cdot CH(CH_3)\cdot CH_2]_2N(CH_3)_2\cdot OH$. — Jodid $C_{14}H_{28}O_2N\cdot I$. Krystalle (aus Aceton). F: 139°; sehr leicht löslich (MANNICH, *Ar.* **255**, 275).

2-Amino-2-methyl-pentanon-(3), Äthyl-[α-amino-isopropyl]-keton $C_6H_{13}ON = CH_3\cdot CH_2\cdot CO\cdot C(CH_3)_2\cdot NH_2$. *B.* Das Hydrochlorid entsteht beim Kochen von Methyl-[α-phthalimido-isobutyryl]-malonsäuredimethylester $C_6H_4(CO)_2N\cdot C(CH_3)_2\cdot CO\cdot C(CH_3)(CO_2\cdot CH_3)_2$ mit 20%iger Salzsäure (GABRIEL, *B.* **46**, 1343). — Flüssigkeit. Kp_{763}: 157,5° (korr.). Leicht löslich in Wasser. — $C_6H_{13}ON + HCl$. Tafeln (aus Aceton). F: 164°. — $C_6H_{13}ON + HI$. Nadeln (aus Essigester). F: 141—142°. — Pikrat $C_6H_{13}ON + C_6H_3O_7N_3$. F: 145°.

4. *Aminoderivate des 2-Methyl-pentanons-(4)* $C_6H_{12}O = CH_3\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)_2$.

2-Amino-2-methyl-pentanon-(4), Methyl-[β-amino-isobutyl]-keton, Diacetonamin $C_6H_{13}ON = CH_3 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot C(CH_3)_2 \cdot NH_2$ *(S. 322). Darst.* Man leitet in 1160 g Aceton, das 200 g wasserfreies Calciumchlorid enthält, 200 g NH_3, hebt nach 8—9 Tagen die obere, das Amin enthaltende Schicht ab, leitet trockne Luft hindurch und gibt das Amin zu der zur Bildung von saurem oxalsaurem Diacetonamin nötigen Menge Oxalsäure in Alkohol hinzu (ca. 1 kg Oxalsäure in 3 l Alkohol), destilliert bis 75° und filtriert heiß; Ausbeute ca. 800 g Salz, das noch etwas saures Ammoniumoxalat enthält (Everest, *Soc.* **115**, 588). Man verrührt 200 g Mesityloxyd und 280 cm³ wäßriges 27%iges Ammoniak unter Wasserkühlung bis zur Erzielung eines homogenen Gemisches, bewahrt dann 3 Tage im verschlossenen Gefäß bei Zimmertemperatur auf, leitet trockne Luft hindurch, verdünnt mit dem gleichen Volumen absol. Alkohol und isoliert das Diacetonamin als saures oxalsaures Salz; Ausbeute 310 g Salz (Haeseler, *Am. Soc.* **47**, 1195; Organic Syntheses **6** [New York 1926], S. 28). — $Kp_{0,14}$: 25° (Hess, *B.* **46**, 4115). — Wird durch Natrium und Alkohol zu Diacetonalkamin reduziert (He.). — Saures Oxalat $C_6H_{13}ON + C_2H_2O_4 + H_2O$. F: 126—127° (E.; Hae.). Schmilzt im Gemisch mit 10% saurem Ammoniumoxalat bei 124—125,5°; bei Anwesenheit von viel saurem Ammoniumoxalat findet nur Erweichen statt (E.).

Methyl-[β-dimethylamino-isobutyl]-keton, N.N-Dimethyl-diacetonamin $C_8H_{17}ON = CH_3 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot C(CH_3)_2 \cdot N(CH_3)_2$ *(S. 323). B.* Durch Oxydation von N.N-Dimethyl-diacetonalkamin mit CrO_3 in Eisessig bei 90—100° (Rolfes, *B.* **53**, 2204). — Narkotisch riechendes, leicht zersetzliches Öl. Läßt sich auch im Vakuum nicht ohne Zersetzung destillieren. — Pikrat $C_8H_{17}ON + C_6H_3O_7N_3$. F: 154—155° (R.).

Methyl-[β-dimethylamino-isobutyl]-ketoxim, Oxim des N.N-Dimethyl-diacetonamins $C_8H_{18}ON_2 = CH_3 \cdot C(:N \cdot OH) \cdot CH_2 \cdot C(CH_3)_2 \cdot N(CH_3)_2$ *(S. 323).* Sintert bei 35°; ist bei 44° geschmolzen (Rolfes, *B.* **53**, 2205).

N-Acetyl-diacetonamin $C_8H_{15}O_2N = CH_3 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot C(CH_3)_2 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Aus dem Oxalat des Diacetonamins beim Erhitzen mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat (Gabriel, *A.* **409**, 319). — Wurde nicht rein erhalten. Kp_{766}: 237—245°. — Liefert mit PCl_5 2.4.4.6-Tetramethyl-1.3-oxazin (Syst. No. 4192).

N-Methyl-N-carbäthoxy-diacetonamin $C_{10}H_{19}O_3N = CH_3 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot C(CH_3)_2 \cdot N(CH_3) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ [1]). *B.* Beim Erhitzen von N-Carbäthoxy-diacetonalkamin mit wäßr. Formaldehydlösung im Rohr auf 145—150° (Hess, Uibrig, *B.* **48**, 1982). — Kp_{14}: 123—125°. — Gibt mit Semicarbazidhydrochlorid und Kaliumacetat in alkoh. Lösung das Semicarbazon des Formaldehyds.

Methyl-[α-brom-β-amino-isobutyl]-keton, Bromdiacetonamin $C_6H_{12}ONBr = CH_3 \cdot CO \cdot CHBr \cdot C(CH_3)_2 \cdot NH_2$. *B.* Aus dem Hydrochlorid des O-Benzoesäureesters des Diacetonamins mit Bromwasser (Gabriel, *A.* **409**, 319). — Wurde nicht in freier Form isoliert. — Das Pikrat $C_6H_{12}ONBr + C_6H_3O_7N_3$ schmilzt bei 151°.

5. ***Aminoderivate des 2.2-Dimethyl-butanons-(3)*** $C_6H_{12}O = CH_3 \cdot CO \cdot C(CH_3)_3$.

N.N.N'.N'-Tetramethyl-β-methyl-β-acetyl-trimethylendiamin, Methyl-[β.β'-bis-dimethylamino-tert.-butyl]-keton $C_{10}H_{22}ON_2 = CH_3 \cdot CO \cdot C(CH_3)[CH_2 \cdot N(CH_3)_2]_2$. *B.* Bei der Kondensation von Methyläthylketon mit Dimethylaminomethanol oder Tetramethyldiaminomethan in alkal. Lösung (Bayer & Co., D. R. P. 254714; *C.* **1913** I, 352; *Frdl.* **11**, 784) oder in wäßr. Lösung in Gegenwart von Benzol unter Zusatz von Kochsalz (B. & Co., D. R. P. 267347; *C.* **1913** II, 2068; *Frdl.* **11**, 788). — Öl. Kp_{18}: 110—112°.

N.N.N'.N'-Tetraäthyl-β-methyl-β-acetyl-trimethylendiamin, Methyl-[β.β'-bis-diäthylamino-tert.-butyl]-keton $C_{14}H_{30}ON_2 = CH_3 \cdot CO \cdot C(CH_3)[CH_2 \cdot N(C_2H_5)_2]_2$. *B.* Man kondensiert Diäthylaminomethanol mit Methyläthylketon in alkal. Lösung (Bayer & Co., D. R. P. 266656; *C.* **1913** II, 1832; *Frdl.* **11**, 786) oder in wäßr. Lösung in Gegenwart von Benzol unter Zusatz von Kochsalz (B. & Co., D. R. P. 267347; *C.* **1913** II, 2068; *Frdl.* **11**, 788). Gelbliches, fast geruchsloses Öl. Kp_7: 105—110°.

6. Aminoderivate der Monooxo-Verbindungen $C_7H_{14}O$.

1. ***Aminoderivate des Heptanons-(3)*** $C_7H_{14}O = CH_3 \cdot [CH_2]_3 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_3$.

6-Diäthylamino-heptanon-(3), Äthyl-[γ-diäthylamino-butyl]-keton $C_{11}H_{23}ON = (C_2H_5)_2N \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_3$. *B.* Aus Diäthylamin und Äthyl-[γ-chlor-

---

[1]) Laut Privatmitteilung von Hess kann in dieser Verbindung auch 4.4.6-Trimethyl-3-carbäthoxy-tetrahydro-1.3-oxazin $\begin{matrix} H_2C \cdot C(CH_3)_2 \cdot N \cdot CO_2 \cdot C_2H_5 \\ CH_3 \cdot CH — O — CH_2 \end{matrix}$ vorliegen.

butyl]-keton im Rohr bei 150° oder aus Diäthylamin und Äthyl-[γ-brom-butyl]-keton im Rohr bei 100° (WOHLGEMUTH, *A. ch.* [9] **3**, 161). — Flüssigkeit von charakteristischem Basengeruch. Kp_{12}: 101—103°. Bräunt sich an der Luft.

Äthyl-[γ-diäthylamino-butyl]-keton-semicarbazon $C_{12}H_{26}ON_4 = (C_2H_5)_2N\cdot CH(CH_3)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot C(:N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2)\cdot CH_2\cdot CH_3$. Blättchen (aus Essigester). F: 144° (WOHLGEMUTH, *A. ch.* [9] **3**, 164).

2. ***Aminoderivat des 3-Methyl-hexanons-(2)*** $C_7H_{14}O = CH_3\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)\cdot CO\cdot CH_3$.

Oxim des 6-Amino-3-methyl-hexanons-(2), Methyl-[δ-amino-α-methyl-butyl]-ketoxim $C_7H_{16}ON_2 = H_2N\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)\cdot C(:N\cdot OH)\cdot CH_3$. *B.* Aus 2.3-Dimethyl-1.4.5.6-tetrahydro-pyridin und Hydroxylamin in wäßr. Lösung (LIPP, WIDNMANN, *A.* **409**, 137). — Farbloser Sirup. Leicht löslich in Wasser und Alkohol, kaum löslich in Äther, unlöslich in Petroläther.

3. ***Aminoderivat des 3-Methyl-hexanons-(4)*** $C_7H_{14}O = CH_3\cdot CH_2\cdot CO\cdot CH(CH_3)\cdot CH_2\cdot CH_3$.

3-Amino-3-methyl-hexanon-(4) $C_7H_{15}ON = CH_3\cdot CH_2\cdot CO\cdot C(CH_3)(C_2H_5)\cdot NH_2$. *B.* Das salzsaure Salz entsteht beim Kochen von Methyl-[α-phthalimido-α-methyl-butyryl]-malonsäuredimethylester $C_6H_4(CO)_2N\cdot C(CH_3)(C_2H_5)\cdot CO\cdot C(CH_3)(CO_2\cdot CH_3)_2$ mit 20%iger Salzsäure (PFAEHLER, *B.* **46**, 1716). — Öl. — Hydrochlorid. Hygroskopische Krystalle. — Pikrat $C_7H_{15}ON + C_6H_3O_7N_3$. F: 147—148°.

4. ***Aminoderivat des 3-Äthyl-pentanons-(2)*** $C_7H_{14}O = CH_3\cdot CO\cdot CH(C_2H_5)_2$.

3-Amino-3-äthyl-pentanon-(2) $C_7H_{15}ON = CH_3\cdot CO\cdot C(C_2H_5)_2\cdot NH_2$. *B.* Das Hydrojodid entsteht beim Kochen von [α-Phthalimido-α-äthyl-butyryl]-malonester $C_6H_4(CO)_2N\cdot C(C_2H_5)_2\cdot CO\cdot CH(CO_2\cdot C_2H_5)_2$ mit Jodwasserstoffsäure (Kp: 127°) (PFAEHLER, *B.* **46**, 1707). — Die freie Base riecht nach Terpentin. — Hydrochlorid. Nadeln. F: 236—236,5°. — $C_7H_{15}ON + HI$. Säulen und Würfel (aus Aceton). F: 184—186°. Leicht löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Äther. — $2C_7H_{15}ON + 2HCl + PtCl_4$. Citronengelbe Nadeln (aus Wasser). F: 188° (Zers.). — Pikrat $C_7H_{15}ON + C_6H_3O_7N_3$. F: 166°.

5. ***Aminoderivate des 2.4-Dimethyl-pentanons-(3)*** $C_7H_{14}O = (CH_3)_2CH\cdot CO\cdot CH(CH_3)_2$ ***oder des 2.2-Dimethyl-pentanons-(3)*** $C_7H_{14}O = CH_3\cdot CH_2\cdot CO\cdot C(CH_3)_3$.

1.5-Bis-methylamino-2.4-dimethyl-pentanon-(3) oder N.N'-Dimethyl-β-methyl-β-propionyl-trimethylendiamin $C_9H_{20}ON_2 = CH_3\cdot NH\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)\cdot CO\cdot CH(CH_3)\cdot CH_2\cdot NH\cdot CH_3$ oder $CH_3\cdot CH_2\cdot CO\cdot C[CH_2\cdot NH\cdot CH_3]_2\cdot CH_3$ (?). *B.* Neben anderen Verbindungen durch Kochen von Methylaminhydrochlorid, Formaldehyd und Diäthylketon in wäßr. Lösung (MANNICH, *Ar.* **255**, 273). — Farbloses Öl. Kp_{13}: 112—113°. Löslich in Wasser. — Spaltet beim Kochen mit verdünnten Säuren Formaldehyd ab. — Hydrochlorid. Sehr zerfließliche Krystalle (aus Aceton). — $2C_9H_{20}ON_2 + 2HCl + PtCl_4$. Orangegelbe Nadeln. Unlöslich in Alkohol, löslich in heißem Wasser unter geringer Zersetzung.

Oxim $C_9H_{21}ON_3 = CH_3\cdot NH\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)\cdot C(:N\cdot OH)\cdot CH(CH_3)\cdot CH_2\cdot NH\cdot CH_3$ oder $CH_3\cdot CH_2\cdot C(:N\cdot OH)\cdot C[CH_2\cdot NH\cdot CH_3]_2\cdot CH_3$. — $C_9H_{21}ON_3 + 2HCl + H_2O$. Prismen (aus Wasser). F: ca. 188—190° (Zers.) (MANNICH, *Ar.* **255**, 273).

7. Aminoderivat des Octanons-(2) $C_8H_{16}O = CH_3\cdot[CH_2]_5\cdot CO\cdot CH_3$.

8-Amino-octanon-(2), Methyl-[ζ-amino-n-hexyl]-keton $C_8H_{17}ON = H_2N\cdot CH_2\cdot [CH_2]_5\cdot CO\cdot CH_3$ *(S. 325)*. Gibt bei der Reduktion mit Natrium und Alkohol 8-Amino-octanol-(2) und wenig 2-Methyl-heptamethylenimin (GABRIEL, *B.* **43**, 357).

b) Aminoderivat einer Monooxo-Verbindung $C_nH_{2n-2}O$.

Aminoderivat des 2-Methyl-nonen-(5)-ons-(7) $C_{10}H_{18}O = (CH_3)_2CH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH:CH\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH_3$.

5-Diäthylamino-2-methyl-nonen-(5)-on-(7) $C_{14}H_{27}ON = (CH_3)_2CH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot C[N(C_2H_5)_2]:CH\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH_3$. *B.* Aus 2-Methyl-nonin-(5)-on-(7) und Diäthylamin bei niedriger Temperatur (ANDRÉ, *A. ch.* [8] **29**, 576, 583). — Flüssigkeit. Kp_{12}: 163°. — Färbt sich allmählich gelb. Wird durch krystallwasserhaltige Oxalsäure in Diäthylamin und 2-Methyl-nonandion-(5.7) gespalten.

2. Aminoderivate der Dioxo-Verbindungen.

Aminoderivate der Dioxo-Verbindungen $C_nH_{2n-2}O_2$.

1. Aminoderivat des Pentandions-(2.4) $C_5H_8O_2 = CH_3 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_3$.

Disemicarbazon des 3-Amino-pentandions-(2.4), Amino-acetylaceton-disemicarbazon $C_7H_{15}O_2N_7 = CH_3 \cdot C(:N \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2) \cdot CH(NH_2) \cdot C(:N \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2) \cdot CH_3$. *B.* Aus Succinimido-acetylaceton $C_2H_4(CO)_2N \cdot CH(CO \cdot CH_3)_2$ (Syst. No. 3201) beim Erwärmen mit alkoh. Semicarbazidacetat-Lösung (SCHEIBER, HAUN, *B.* **47**, 3343). — Krystalle. F: 257—258°. Unlöslich in Natronlauge.

2. Aminoderivat des 3-Äthyl-pentandions-(2.4) $C_7H_{12}O_2 = CH_3 \cdot CO \cdot CH(C_2H_5) \cdot CO \cdot CH_3$.

β-Carbäthoxyamino-α.α-diacetyl-propan $C_{10}H_{17}O_4N = (CH_3 \cdot CO)_2CH \cdot CH(CH_3) \cdot NH \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Aus Äthylidendiurethan und Acetylaceton in Gegenwart von konz. Salzsäure (BIANCHI, *G.* **42** I, 500). — Schwach bitter schmeckende Nadeln (aus 30%igem Alkohol). F: 77°. Sehr leicht löslich in Alkohol, Äther, Benzol, ziemlich schwer in Wasser, wenig in Petroläther. — Beständig gegen Mineralsäuren. Wird von Alkalien zersetzt. Gibt beim Erwärmen mit $FeCl_3$ in konz. Schwefelsäure eine blutrote Färbung.

E. Oxy-oxo-amine.

1. Aminoderivate der Oxy-oxo-Verbindungen mit 2 Sauerstoffatomen.

Aminoderivate des Propanol-(2)-als-(1) $C_3H_6O_2 = CH_3 \cdot CH(OH) \cdot CHO$.

α-Oxy-β-amino-propionaldehyddimethylacetal, Dimethylacetal des β-Amino-milchsäurealdehyds $C_5H_{13}O_3N = H_2N \cdot CH_2 \cdot CH(OH) \cdot CH(O \cdot CH_3)_2$.

a) Inaktive Form (*S. 327*). *B.* Aus Epihydrinaldehyd-dimethylacetal (Syst. No. 2459) beim Erhitzen mit methylalkoholischem Ammoniak auf 110—115° unter Druck, neben Bis-[β-oxy-γ.γ-dimethoxy-propyl]-amin (WOHL, MOMBER, *B.* **47**, 3350). — Hygroskopische Masse. F: 58°. Kp_{12}: 110—112°. — Gibt mit l-Menthylisocyanat in Äther N-d-[β-Oxy-γ.γ-dimethoxy-propyl]-N'-l-menthyl-harnstoff und N-l-[β-Oxy-γ.γ-dimethoxy-propyl]-N'-l-menthyl-harnstoff, aus denen sich durch Erhitzen mit methylalkoholischer Kalilauge die opt.-akt. Formen des β-Amino-milchsäurealdehyd-dimethylacetals darstellen lassen.

b) Rechtsdrehende Form. *B.* Aus N-d-[β-Oxy-γ.γ-dimethoxy-propyl]-N'-l-menthyl-harnstoff beim Erhitzen mit methylalkoholischer Kalilauge auf 160° (WOHL, MOMBER, *B.* **47**, 3353). — Sehr hygroskopische Krystalle. F: 43°. Kp_{17}: 107—110°. $[\alpha]_D^{18}$: +21,5° (in Wasser; c = 2). — Gibt mit $NaNO_2$ und verd. Essigsäure d-Glycerinaldehyddimethylacetal, Methylglyoxaldimethylacetal und die Verbindung $C_{10}H_{22}O_6N_2$ (s. u.).

c) Linksdrehende Form. *B.* Aus N-l-[β-Oxy-γ.γ-dimethoxy-propyl]-N'-l-menthyl-harnstoff beim Erhitzen mit methylalkoholischer Kalilauge auf 140° (WOHL, MOMBER, *B.* **47**, 3353). — F: 42°. $[\alpha]_D^{18}$: —20,5° (in Wasser; c = 3,9). — Gibt mit $NaNO_2$ und verd. Essigsäure l-Glycerinaldehyddimethylacetal, Methylglyoxaldimethylacetal und die Verbindung $C_{10}H_{22}O_6N_2$ (s. u.).

Verbindung $C_{10}H_{22}O_6N_2$. *B.* Neben d- bezw. l-Glycerinaldehyddimethylacetal und Methylglyoxaldimethylacetal bei der Einw. von salpetriger Säure auf d- oder l-β-Amino-milchsäurealdehyddimethylacetal (WOHL, MOMBER, *B.* **47**, 3357). — Dickes Öl. Kp_{13}: 170° bis 174°; $Kp_{0,6}$: 118—120°. Optisch-aktiv.

Bis-[β-oxy-γ.γ-dimethoxy-propyl]-amin $C_{10}H_{23}O_6N = [(CH_3 \cdot O)_2CH \cdot CH(OH) \cdot CH_2]_2NH$. *B.* Aus Epihydrinaldehyd-dimethylacetal beim Erhitzen mit methylalkoholischem Ammoniak auf 110° unter Druck, neben α-Oxy-β-amino-propionaldehyddimethylacetal (WOHL, MOMBER, *B.* **47**, 3350). — Krystalle (aus Äther). F: 47°. Kp_{12}: 195—198°.

2. Aminoderivate der Oxy-oxo-Verbindungen mit 5 Sauerstoffatomen.

Aminoderivate der Oxy-oxo-Verbindungen $C_6H_{12}O_5$.

1. *Aminoderivate des Hexantetrol-(3.4.5.6)-als-(1)* $C_6H_{12}O_5$ = HO·CH$_2$·CH(OH)·CH(OH)·CH(OH)·CH$_2$·CHO, *die konfigurativ der d-Arabinose entsprechen.*

a) **2-Amino-hexantetrol-(3.4.5.6)-al-(1), d-Glucosamin, Chitosamin** $C_6H_{13}O_5N$ =

```
          H   H   OH
HO·CH₂·C——C——C——CH(NH₂)·CHO
          OH  OH  H
```

(S. 328). — Zur Konstitution und Konfiguration vgl. IRVINE, HYND, *Soc.* **101**, 1131, 1136; **105**, 700; I., FYFE, *Soc.* **105**, 1643; LEVENE, *J. biol. Chem.* **36**, 73 [1]). — Zur Bildung durch Spaltung von Chitin und Proteinen vgl. F. CZAPEK, Biochemie der Pflanzen, 2. Aufl. Bd. II [Jena 1920], S. 55, 56; Bd. III [1921], S. 787, 788; F. HOPPE-SEYLER, H. THIERFELDER, Handbuch der physiologisch- u. pathologisch-chem. Analyse, 9. Aufl. [Berlin 1924], S. 138, 146, 357. — *B.* In geringer Menge beim Kochen von Hefe mit konz. Salzsäure (MEISENHEIMER, *H.* **104**, 234). Aus der Membransubstanz von Pilzen durch Hydrolyse mit konz. Salzsäure (ZELLNER, *M.* **31**, 633; **38**, 324, 328, 330; ROSS, *Biochem. J.* **9**, 318; BLANKSMA, *C.* **1913** I, 1037; vgl. a. KOTAKE, SERA, *H.* **88**, 63). Bei der Hydrolyse eines Myxom-Mucins (OSWALD, *H.* **92**, 147) und von Mucoid aus Ascites-Flüssigkeit (O., *H.* **95**, 100). — *Darst.* Nach NEUBERG (*Bio. Z.* **43**, 501) genügt es, die gut entkalkten Hummerschalen mit konz. Salzsäure auf dem Wasserbad zu erwärmen. HUDSON, DALE (*Am. Soc.* **38**, 1434) verwenden Krebsschalen statt Hummerschalen. — Glucosamin liefert bei 4—5-tägigem Kochen mit 25—30%iger Schwefelsäure Lävulinsäure (HAMBURGER, *Bio. Z.* **36**, 1). Liefert bei 8-stdg. Erhitzen mit 25%iger Salpetersäure auf 90° 15%, bei 4-stdg. Erhitzen mit 60%iger Salpetersäure 20% Oxalsäure (MÖRNER, *H.* **95**, 273). Salzsaures Glucosamin gibt bei der Oxydation mit Quecksilberoxyd Glucosaminsäure (PRINGSHEIM, RUSCHMANN, *B.* **48**, 681). Glucosamin wird in Sodalösung durch Mercuriacetat gefällt und läßt sich aus dem Niederschlag durch H_2S quantitativ wieder abscheiden (NEUBERG, KERB, *Bio. Z.* **40**, 511). Über Abscheidung als sehr schwer lösliche Verbindung bei der Behandlung mit CO_2 in Gegenwart von Barythydrat vgl. SIEGFRIED, SCHUTT, *H.* **81**, 273. Salzsaures Glucosamin gibt mit Acetylbromid Triacetylbromglucosaminhydrobromid (Syst. No. 2642) (IRVINE, MC NICOLL, HYND, *Soc.* **99**, 251, 256; HAMLIN, *Am. Soc.* **33**. 767). Glucosamin liefert beim Erwärmen mit verd. Ammoniak und Phenylhydrazin Methylglyoxalosazon (NEUBERG, REWALD, *Bio. Z.* **71**, 147). Gibt mit Alloxan starke Murexidreaktion (HURTLEY, WOOTTON, *Soc.* **99**, 291). Zersetzung von Glucosamin durch Bakterien: ABDERHALDEN, FODOR, *H.* **87**, 214; K. MEYER, *Bio. Z.* **57**, 297. {Verhalten von ... Glucosamin im Tierkörper ....}; auch im Körper des Huhns wird Glucosamin nicht in Glykogen umgewandelt (ROGOSINSKI, *C. r.* **153**, 211). — Gibt mit Orcin-Salzsäure nach voraufgegangener Behandlung mit NaOCl eine grüne Färbung (NEUBERG, MANDEL, *Bio. Z.* **71**, 218; *C.* **1916** I, 439). Nachweis als d-Glucosamin-α-naphthylurethan (F: 234—236°) durch Umsetzung mit α-Naphthylisocyanat: NEUBERG, HIRSCHBERG, *Bio. Z.* **27**, 346. Polarimetrische Bestimmung neben Eiweißspaltprodukten: NEUBERG, ISHIDA, *Bio. Z.* **37**, 163; N., SCHEWKET, *Bio. Z.* **44**, 491.

N-Acetyl-glucosamin $C_8H_{15}O_6N$ = HO·CH$_2$·CH(OH)·CH(OH)·CH(OH)·CH(NH·CO·CH$_3$)·CHO *(S. 331).* Abbau durch verschiedene Bakterien: K. MEYER, *Bio. Z.* **58**, 415.

Pentaacetylglucosamin $C_{16}H_{23}O_{10}N = C_6H_8O_5N(C_2H_3O)_5$ *(S. 331).* HUDSON, DALE (*Am. Soc.* **38**, 1432) bezeichnen das niedrigerschmelzende, stärker rechtsdrehende Pentaacetat (β-Pentaacetat von LOBRY DE BRUYN, VAN EKENSTEIN) in Analogie mit den Zuckern als α-Pentaacetat, das höherschmelzende als β-Pentaacetat.

Höherschmelzendes Pentaacetat. F: 188—189° (korr.); $[\alpha]_D^{20}$: +1,2° (in Chloroform; c = 4) (HUDSON, DALE, *Am. Soc.* **38**, 1434).

Niedrigerschmelzendes Pentaacetat. F: 139—140° (korr.); $[\alpha]_D^{20}$: +93,5° (in Chloroform; c = 5) (H., D., *Am. Soc.* **38**, 1434).

N-[α-Brom-propionyl]-glucosamin $C_9H_{16}O_6NBr$ = HO·CH$_2$·CH(OH)·CH(OH)·CH(OH)·CH(NH·CO·CHBr·CH$_3$)·CHO. *B.* Aus α-Brom-propionylbromid und Glucosamin in Gegenwart von Natronlauge unter Kühlung (WEIZMANN, HOPWOOD, *C.* **1913** II, 1207).

---

[1]) Nach der heute geltenden Anschauung ist Glucosamin der Glucose-Reihe zuzuweisen; vgl. dazu ferner LEVENE, *Bio. Z.* **124**, 37; KARRER, SCHNIDER, SMIRNOFF, *Helv.* **7**, 1042; IRVINE, EARL, *Soc.* **121**, 2372; LE., *J. biol. Chem.* **57**, 323; **63**, 95.

— Nadeln (aus Alkohol). Schmilzt, langsam erhitzt, bei 200—201° (Zers.), schnell erhitzt bei 210—211° (Zers.). Leicht löslich in heißem Wasser, schwer in absol. Alkohol, unlöslich in Äther. — Reduziert leicht FEHLINGsche Lösung und ammoniakalische Silberlösung. Gibt mit konz. wäßr. Ammoniak bei 5-tägigem Schütteln Alanylglucosaminanhydrid (s. u.).

Alanylglucosaminanhydrid $C_9H_{16}O_5N_2$. *B.* Aus N-[α-Brom-propionyl]-glucosamin bei 5-tägigem Schütteln mit konz. wäßr. Ammoniak (WEIZMANN, HOPWOOD, *C.* **1913** II, 1207). — Nadeln (aus Wasser). Wird bei 245—250° braun und schmilzt bei 269—272°. Leicht löslich in heißem Wasser, schwer in heißem absolutem Alkohol. — Reduziert in der Hitze FEHLINGsche Lösung und ammoniakalische Silberlösung.

N-[α-Brom-isocapronyl]-glucosamin $C_{12}H_{22}O_6NBr$ = $HO\cdot CH_2\cdot[CH(OH)]_3\cdot CH[NH\cdot CO\cdot CHBr\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)_2]\cdot CHO$. *B.* Aus Glucosamin und α-Brom-isocapronsäurebromid in Gegenwart von Natronlauge unter Kühlung (WEIZMANN, HOPWOOD, *C.* **1913** II, 1207). — Tafeln (aus Alkohol); F: 178—181° (Zers.); oder Nadeln (aus Wasser); F: 192—195° (Zers.). Leicht löslich in heißem Wasser und heißem Alkohol, unlöslich in Äther; löslich in wäßr. Ammoniak und Natronlauge. — Reduziert FEHLINGsche Lösung und ammoniakalische Silberlösung in der Wärme. Gibt mit NH_3 Leucylglucosaminanhydrid (s. u.).

Leucylglucosaminanhydrid $C_{12}H_{22}O_5N_2$. *B.* Aus N-[α-Brom-isocapronyl]-glucosamin bei längerem Schütteln mit konzentriertem wäßrigem Ammoniak (WEIZMANN, HOPWOOD, *C.* **1913** II, 1207). — Nadeln (aus Wasser). Sintert bei 205°; F: 213—215°. Leicht löslich in heißem Wasser, schwer in heißem absolutem Alkohol; leicht löslich in Salzsäure. — Reduziert FEHLINGsche Lösung und ammoniakalische Silberlösung langsam in der Hitze.

N-[α-Brom-lauryl]-glucosamin $C_{18}H_{34}O_6NBr$ = $HO\cdot CH_2\cdot[CH(OH)]_3\cdot CH(NH\cdot CO\cdot CHBr\cdot[CH_2]_9\cdot CH_3)\cdot CHO$. *B.* Aus Glucosamin und α-Brom-laurinsäurechlorid in Gegenwart von Natronlauge unter Kühlung (WEIZMANN, HOPWOOD, *C.* **1913** II, 1207). — Tafeln (aus Alkohol). Wird bei 183—186° braun; F: 194—196° (Zers.). Ziemlich löslich in heißem absol. Alkohol, unlöslich in Wasser und Äther. — Wird durch heiße wäßrige Natronlauge zersetzt. Reduziert leicht heiße FEHLINGsche Lösung und ammoniakalische Silberlösung.

b) **2-Amino-hexantetrol-(3.4.5.6)-al-(1), Epichitosamin** $C_6H_{13}O_5N$ =

```
         H   H   OH
HO·CH2·C———C———C———CH(NH2)·CHO.
         OH  OH  H
```

B. Aus dem Lacton der Epichitosaminsäure bei der Reduktion mit Natriumamalgam (LEVENE, *J. biol. Chem.* **39**, 73; *Bio. Z.* **124**, 64). — $C_6H_{13}O_5N + HCl$. F: 187° (korr.). $[\alpha]_D^{20}$: —4,7° (in 5%iger Salzsäure; c = 10). Zeigt keine Mutarotation. Gibt beim Erhitzen mit Quecksilberoxyd in wäßr. Lösung Epichitose (Syst. No. 2548). Geht durch Desaminierung und nachfolgende Oxydation mit Salpetersäure in Zuckersäure (?) über. Liefert beim Erwärmen mit Phenylhydrazin Glucosazon.

2. ***Aminoderivat des Hexantetrol-(3.4.5.6)-als-(1)*** $C_6H_{12}O_6$ = $HO\cdot CH_2\cdot CH(OH)\cdot CH(OH)\cdot CH(OH)\cdot CH_2\cdot CHO$, ***das konfigurativ der l-Xylose entspricht.***

2-Amino-hexantetrol-(3.4.5.6)-al-(1), Xylohexosamin $C_6H_{13}O_5N$ =

```
         H   OH  H
HO·CH2·C———C———C———CH(NH2)·CHO 1).
         OH  H   OH
```

B. Durch Reduktion von Xylohexosaminsäurelacton (Gemisch der Epimeren) mit Natriumamalgam in salzsaurer Lösung (LEVENE, *J. biol. Chem.* **26**, 159; *Bio. Z.* **124**, 65). — Wurde nur als Pentabenzoat (Syst. No. 916) isoliert. — Gibt mit Phenylhydrazin Gulosazon.

3. ***Aminoderivat des Hexantetrol-(3.4.5.6)-als-(1)*** $C_6H_{12}O_5$ = $HO\cdot CH_2\cdot CH(OH)\cdot CH(OH)\cdot CH(OH)\cdot CH_2\cdot CHO$, ***das konfigurativ der d-Lyxose entspricht.***

2-Amino-hexantetrol-(3.4.5.6)-al-(1), Lyxohexosamin, Chondrosamin $C_6H_{13}O_5N$ =

```
         H   OH  OH
HO·CH2·C———C———C———CH(NH2)·CHO 1).
         OH  H   H
```

B. Aus Chondroitinschwefelsäure (Syst. No. 4835) durch Kochen mit Salzsäure und $SnCl_2$ (LEVENE, LA FORGE, *J. biol. Chem.* **15**, 69, 155; **18**, 123, 126; L., *J. biol. Chem.* **26**, 147; **31**, 613). Durch Reduktion von Lyxohexosaminsäurelacton (Gemisch der Epimeren) mit Natriumamalgam (L., *J. biol. Chem.* **26**, 161; **31**, 613; *Bio. Z.* **124**, 60). — Gibt bei Oxydation mit Bromwasser oder mit HgO Chondrosaminsäure (L., LA F., *J. biol. Chem.* **20**, 433; L., *J. biol. Chem.* **31**, 615). Gibt mit Salpetersäure

---

1) **Zur Konfiguration vgl. S. 458 Anm. 1.**

Anhydrotaloschleimsäure (Syst. No. 2617) (L., *J. biol. Chem.* **31**, 619; *Bio. Z.* **124**, 74). Gibt mit Phenylhydrazin Galaktosazon (L., *J. biol. Chem.* **26**, 151; *Bio. Z.* **124**, 61). — Hydrochlorid $C_6H_{13}O_5N + HCl$ (β-Form). Prismen (aus verd. Alkohol oder verd. Salzsäure). F: 185° (korr.); Anfangsdrehung $[\alpha]_D^0$: +57,10°; im Gleichgewicht $[\alpha]_D^{20}$: +94,20° (in Wasser; p = 5); ein Produkt mit der Anfangsdrehung +129° (LEVENE, LA FORGE, *J. biol. Chem.* **18**, 123) konnte nicht wieder erhalten werden; es ist als α-Form anzusehen (L., *J. biol. Chem.* **31**, 613; *Bio. Z.* **124**, 62).

Pentaacetylchondrosamin $C_{16}H_{23}O_{10}N = C_6H_8O_5N(C_2H_3O)_5$.

α-Pentaacetat. *B.* Durch Einw. von Essigsäureanhydrid auf Chondrosaminhydrochlorid in Gegenwart von $ZnCl_2$ (HUDSON, DALE, *Am. Soc.* **38**, 1435; LEVENE, *J. biol. Chem.* **31**, 620; *Bio. Z.* **124**, 63). — Bräunt sich bei 220°, zersetzt sich bei 235° (H., D.); F: 237° (korr.; Zers.) (L.). Unlöslich in kaltem Wasser, Alkohol und Äther, schwer löslich in Chloroform und Aceton (H., D.). $[\alpha]_D^{20}$: +10,5° (c = 0,5 in Chloroform) (H., D.), +8,75° und +12° (c = 0,4 in Chloroform) (L.). Gibt beim Erwärmen mit $ZnCl_2$ und Essigsäureanhydrid das β-Isomere (H., D.).

β-Pentaacetat. *B.* Durch Erwärmen des α-Isomeren mit Essigsäureanhydrid und $ZnCl_2$ bis zur konstanten Drehung (HUDSON, DALE, *Am. Soc.* **38**, 1436; vgl. auch LEVENE, *J. biol. Chem.* **31**, 620; *Bio. Z.* **124**, 63). — Krystalle (aus Chloroform + Äther). F: 182° bis 183° (H., D.), 197° (L.). Sehr leicht löslich in kaltem Wasser, Alkohol, Essigester und Chloroform (H., D.). $[\alpha]_D^{17}$: +102,1° (in Chloroform; c = 3) (H., D.) $[\alpha]_D^{20}$: +90° (in Chloroform; c = 5) (L.).

F. Amino-carbonsäuren.

(Aminosäuren.)

Über das *Vorkommen* in freiem Zustande vgl. die einzelnen Aminosäuren. Zahlenmäßige Angaben über den Gehalt von Eiweißstoffen an verschiedenen Aminosäuren finden sich bei E. STRAUSS und W. A. COLLIER in OPPENHEIMERS Handb. d. Biochemie des Menschen und der Tiere, 2. Aufl., Bd. I [Jena 1924], S. 696–701; ferner in F. HOPPE-SEYLER, H. THIERFELDER, Handbuch der physiologisch- und pathologisch-chemischen Analyse, 9. Aufl. [Berlin 1924], S. 596.

Über den Mechanismus der Synthese von Aminosäuren in den Pflanzen vgl. z. B.: FRANZEN, *C.* **1910** II, 983; BAUDISCH, *C.* **1912** II, 843; W. LOEB, *B.* **46**, 684; über die Synthese im Tierkörper s. W. CASPARI und E. STILLING in OPPENHEIMERS Handb. d. Biochemie, 2. Aufl., Bd. VIII [Jena 1925], S. 696—718. Synthese von Aminosäuren in der Leber bei künstlicher Durchblutung: EMBDEN, SCHMITZ, *Bio. Z.* **29**, 423; **38**, 393; KONDO, *Bio. Z.* **38**, 407; FELLNER, *Bio. Z.* **38**, 414. — Über Gewinnung von Aminosäuren durch Hydrolyse der Eiweißstoffe s. E. ABDERHALDEN, Handb. d. biologischen Arbeitsmethoden, Abt. I, Tl. 7 [Berlin-Wien 1923], S. 1—30; vgl. auch E. FISCHER, Untersuchungen über Aminosäuren, Polypeptide und Proteine [Berlin 1906 u. 1923]; E. WALDSCHMIDT-LEITZ in V. MEYER u. P. JACOBSON, Lehrbuch der organischen Chemie, Bd. II, Tl. 5 [Berlin-Leipzig 1929], S. 26, 36. — Darstellung von α-Aminosäuren $R\cdot CH(NH_2)\cdot CO_2H$ aus Azidsäuren $R\cdot CH(CO_2H)\cdot CO\cdot N_3$: CURTIUS, *J. pr.* [2] **92**, 78. Aminosäuren $R\cdot CH(NH_2)\cdot R_1\cdot CO_2H$ bilden sich aus Phenylhydrazonen der Ketonsäuren $R\cdot CO\cdot R_1\cdot CO_2H$ bei Reduktion mit Natriumamalgam (TAFEL, *B.* **19**, 2414) oder besser Aluminiumamalgam (E. FISCHER, GROH, *A.* **383**, 363). — Über die Darstellung von opt.-akt. Aminosäuren durch Spaltung der racemischen Säuren vgl. A. FODOR in E. ABDERHALDEN, Handb. d. biolog. Arbeitsmethoden, Abt. I, Tl. 7 [Berlin-Wien 1923], S. 89. Racemische Aminosäuren und ihre Ester können ferner durch Umsetzung mit d-Campher-π-sulfonsäure oder α-Brom-d-campher-π-sulfonsäure gespalten werden (COLOMBANO, SANNA, DELITALA, *G.* **44** I, 91, 97). Über die Bildung von opt.-akt. Aminosäuren aus ihren Racematen durch Mikroorganismen vgl. F. EHRLICH in ABDERHALDEN, Handb. d. biolog. Arbeitsmethoden, Abt. I, Tl. 7, S. 189; ferner PRINGSHEIM, *H.* **65**, 96. Bei der Bildung opt.-akt. Aminosäuren aus opt.-akt. Halogenfettsäuren findet häufig eine WALDENsche Umkehrung statt; vgl. darüber E. FISCHER, *A.* **381**, 123; E. F., SCHEIBLER, GROH, *B.* **43**, 2020; E. F., SCH., *A.* **383**, 337.

Adsorption von Aminosäuren durch Tierkohle: ABDERHALDEN, FODOR, *C.* **1918** II, 738, 739; **1919** I, 95. Löslichkeit in wäßr. Neutralsalzlösungen: PFEIFFER, *B.* **48**, 1938; P., WÜRGLER, *H.* **97**, 128. Einfluß von Säuren und Alkalien auf die Drehung: WOOD, *Soc.* **105**, 1988. Absorptionsspektrum von Aminosäuren in saurer und alkalischer Lösung: KOBER, EBERLEIN, *J. biol. Chem.* **22**, 433. Dissoziationskonstanten: WOOD; vgl. a. DERICK, *Am. Soc.* **33**, 1158. — Aminosäuren begünstigen die Kondensation von Malonsäure mit aromatischen Aldehyden (vgl. Ergw. Bd. II, S. 246) (DAKIN, *J. biol. Chem.* **7**, 49). Hydrolytische Wirkung auf Ester: FALK, NELSON, *Am. Soc.* **34**, 828; HAMLIN, *Am. Soc.* **35**, 624, 1897. Eiweißspaltende Wirkung: HERZFELD, *Bio. Z.* **68**, 402.

Zersetzung in wäßr. Lösung durch Licht: GANASSINI, *C.* **1913** I, 153; NEUBERG, *Bio. Z.* **29**, 284; NEU., GALAMBOS, *Bio. Z.* **61**, 324. Über Kondensation von Aminosäuren beim Erhitzen vgl. BALBIANO, TRASCIATTI, *B.* **33**, 2323; B., *B.* **34**, 1501; *R. A. L.* [5] **23** I, 893; MAILLARD, *C. r.* **153**, 1078; *A. ch.* [9] **1**, 519; **2**, 210; **4**, 225; GRAZIANI, *R. A. L.* [5] **24** I, 822, 936. Die alkoh. Gärung der Aminosäuren $R\cdot CH(NH_2)\cdot CO_2H$ vollzieht sich in zuckerhaltigen Lösungen unter dem Einfluß lebender Hefe unter Abspaltung von CO_2 und NH_3 und Bildung der Alkohole $R\cdot CH_2\cdot OH$ (EHRLICH, *B.* **40**, 1027; **44**, 139; C. NEUBERG in OPPENHEIMER, Handb. d. Biochemie, 2. Aufl., Bd. II [Jena 1925], S. 468; C. OPPENHEIMER, R. KUHN, Die Fermente und ihre Wirkungen, 5. Aufl. [Leipzig 1926], S. 779, 796, 1344, 1439, 1549. Über das Schicksal der Aminosäuren im Organismus vgl. L. PINCUSSEN in OPPENHEIMER, Handb. d. Biochemie, 2. Aufl., Bd. II [Jena 1925], S. 543; ferner O. FÜRTH, Lehrbuch der physiologischen u. pathologischen Chemie, Bd. II [Leipzig 1928], S. 406. Über den

Nährwert von Aminosäure-Gemischen s. W. CASPARI, E. STILLING in OPPENHEIMER, Handb. d. Biochemie, 2. Aufl., Bd. VIII [Jena 1925], S. 689.

Über Nachweis und Bestimmung der Aminosäuren vgl. E. ABDERHALDEN, Handbuch der biologischen Arbeitsmethoden Abt. I, Teil 7 [Berlin-Wien 1923]. Zum Nachweis durch die Blaufärbung mit Ninhydrin vgl. RUHEMANN, *Soc.* **97**, 2027; **99**, 798, 1488; HARDING, WARNEFORD, *J. biol. Chem.* **25**, 319. Empfindlichkeit dieser Reaktion: ABDERHALDEN, SCHMIDT, *H.* **72**, 37; **85**, 143; HERZFELD, *Bio. Z.* **59**, 249. Colorimetrische Bestimmung des α-Aminosäurestickstoffs mit Hilfe der Ninhydrin-Reaktion: HA., MAC LEAN, *J. biol. Chem.* **20**, 217; AMANN, *C.* **1916** II, 430. Abscheidung der Aminosäuren aus ihren konzentrierten wäßrigen Lösungen durch Fällung mit Aceton: WEYL, *H.* **65**, 246; durch Fällen mit Mercuriacetat in schwach sodaalkalischer Lösung: NEUBERG, KERB, *Bio. Z.* **40**, 498; als Bariumsalze der entsprechenden Carbaminosäuren: SIEGFRIED, SCHUTT, *H.* **81**, 260. — Zur Formol-Titrierung im Harn vgl.: HENRIQUES, SÖRENSEN, *H.* **64**, 120; DE JAGER, *H.* **65**, 185; **67**, 105; YOSHIDA, *Bio. Z.* **23**, 239; MALFATTI, *H.* **66**, 152; BANG, *Bio. Z.* **72**, 101; DE GRAAFF, *C.* **1916** I, 1277. Bestimmung der Aminosäuren nach der Formolmethode im Blut: LEMATTE, *C. r.* **158**, 1379; in Pflanzenauszügen: BAILLY, *C.* **1912** I, 1640. Ausführung als Mikrotitration: CLEMENTI, *R. A. L.* [5] **24** II, 51, 102. Anwendung der Methode auf Aminosäuren mit monosubstituierter Aminogruppe: CL., *R. A. L.* [5] **24** I, 352; *C.* **1916** II, 201; auf Diaminosäuren, Iminosäuren usw.: JODIDI, *Am. Soc.* **40**, 1031. Über die Bestimmung des Aminosäurestickstoffs durch Oxydation mit salpetriger Säure vgl. S. 316; ferner VAN SLYKE, *B.* **44**, 1684; *J. biol. Chem.* **10**, 15; LEVENE, v. SL., *J. biol. Chem.* **12**, 301. Ausführung der Methode als Mikrobestimmung: v. SL., *J. biol. Chem.* **16**, 121, 125; **23**, 407. Zur Ausführung der Bestimmung im Blut vgl. OKADA, *J. biol. Chem.* **33**, 325. — Trennung der höheren Monoaminosäuren von Diaminosäuren und Aminodicarbonsäuren durch Ausziehen mit Butylalkohol: DAKIN, *Biochem. J.* **12**, 290. Die wäßr. Lösungen von α- und β-Aminosäuren lösen im Gegensatz zu γ-, δ- und ε-Aminosäuren Kupferhydroxyd unter Bildung komplexer Salze (TSCHUGAJEW, SERBIN, *C. r.* **151**, 1361; E. FISCHER, ZEMPLÉN, *B.* **42**, 4883 Anm.); Verwertung dieses Unterschiedes zur Trennung der α- u. β- von γ-, δ- und ε-Aminosäuren: KOBER, SUGIURA, *J. biol. Chem.* **13**, 1; *Am. Soc.* **35**, 1546; POTTER, SNYDER, *C.* **1916** I, 520; K., *C.* **1918** I, 774. Komplexe Salze der α-Aminosäuren bilden sich viel leichter als die der β-Aminosäuren (TSCH., SE.; E. F., SCHEIBLER, *A.* **383**, 342). Zur Trennung der Aminosäuren durch fraktionierte Destillation ihrer Ester vgl. PRIBRAM, *M.* **31**, 51; ABDERHALDEN, *H.* **68**, 477; A., LANDAU, *H.* **71**, 457; A., WEIL, *H.* **74**, 445; **77**, 59. Anwendbarkeit der Methode bei Bestimmung von Aminosäuren neben ungespaltenem Eiweiß: PRIBRAM, *H.* **71**, 472; A., HANSLIAN, *H.* **77**, 285. Trennung von Aminosäuren durch fraktioniertes Aussalzen oder durch Fällung als Komplexverbindungen mit Neutralsalzen: PFEIFFER, WITTKA, *B.* **48**, 1041. Verbindungen von Aminosäuren mit Neutralsalzen: PFEIFFER, v. MODELSKI, *H.* **81**, 329; **85**, 1; PF., WITTKA, *B.* **48**, 1289; PF., *B.* **48**, 1938.

Darstellung der Ester der Aminosäuren aus ihren trocknen Hydrochloriden durch Destillation mit Bleihydroxyd unter vermindertem Druck: ZELINSKI, ANNENKOW, KULIKOW, Ж. **43**, 1093; *H.* **73**, 459; vgl. indessen ABDERHALDEN, WEIL, *H.* **81**, 226. Gewinnung der Amide der Monoaminosäuren durch Einw. von NH_3 auf die Ester der entsprechenden Halogenfettsäuren: HEINTZ, *A.* **148**, 177, 190; BERGELL, v. WÜLFING, *H.* **64**, 348; durch Einw. von Hexamethylentetramin auf die Amide der entsprechenden Halogenfettsäuren und Zersetzung der entstandenen Produkte mit alkoh. Salzsäure: Chem. Werke BYK, D. R. P. 264263; *C.* **1913** II, 1179; *Frdl.* **11**, 922. Zur Darstellung von α-Aminosäurenitrilen $R\cdot CH(NH_2)\cdot CN$ aus Aldehyden $R\cdot CHO$ vgl. ZELINSKI, STADNIKOW, *B.* **41**, 2061; ST., *B.* **44**, 40; SNESSAREW, *J. pr.* [2] **89**, 372; Ж. **46**, 217; s. auch Ergw. Bd. II, S. 25. Darstellung der Aminonitrile $R\cdot CH(CN)\cdot NH_2$ aus den Säureaziden $R\cdot CH(CN)\cdot CO\cdot N_3$: DARAPSKY, HILLERS, *J. pr.* [2] **92**, 299. Zur Darstellung von Iminonitrilen $R\cdot CH(CN)\cdot NH\cdot CH(CN)\cdot R$ vgl. SNESSAREW, Ж. **46**, 206; *J. pr.* [2] **89**, 361.

1. Aminoderivate der Monocarbonsäuren.

a) Aminoderivate der Monocarbonsäuren $C_nH_{2n}O_2$.

1. Aminoameisensäure, Kohlensäuremonoamid, Carbamidsäure $CH_3O_2N = H_2N\cdot CO_2H$ s. S. 9.

2. Aminoderivate der Essigsäure $C_2H_4O_2 = CH_3\cdot CO_2H$.

Aminoessigsäure, Glykokoll, Glycin $C_2H_5O_2N = H_2N\cdot CH_2\cdot CO_2H$ *(S. 333).*

Vorkommen, Bildung, Darstellung.

V. Im Mutterkorn (ENGELAND, *C.* **1914** I, 1781). — In den Geweben von Echinodermen (KOSSEL, EDLBACHER, *H.* **94**, 270, 272, 276). Im Krabbenextrakt (BERLIN, *C.* **1910** II, 1766). Im Fischrogen (KÖNIG, GROSSFELD, *Bio. Z.* **54**, 371). Im Darminhalt der Säugetiere (ABDERHALDEN, KLINGEMANN, PAPPENHUSEN, *H.* **71**, 415; A., *H.* **74**, 443). Im menschlichen Blut und Harn bei akuter gelber Leberatrophie (FEIGL, LUCE, *Bio. Z.* **79**, 179, 218).

Bildung. Entsteht in Spuren bei der Einw. der stillen elektrischen Entladung auf wäßr. Formamid-Lösung (LÖB, *B.* **46**, 695). Neben Glykolsäure, Di- und Triglykolamidsäure bei der Einw. von Formaldehyd auf KCN in wäßr. Lösung unterhalb 30° (FRANZEN, *J. pr.* [2] **86**, 149; vgl. dagegen POLSTORFF, MEYER, *B.* **45**, 1909). In geringer Menge durch elektrolytische Reduktion von Oxalsäure oder von Oxamidsäureäthylester in schwefelsaurer Lösung bei Gegenwart von Ammoniumsulfat (LÖB, *Bio. Z.* **60**, 165). Beim Erhitzen von Hydrazinodiessigsäure mit verd. Schwefelsäure im geschlossenen Rohr (BAILEY, READ, *Am. Soc.* **36**, 1759). — Bei der Isolierung von Glycin aus Eiweißspaltprodukten mit Hilfe der Estermethode ist zu beachten, daß bei Veresterung von Glycin mit Alkohol und HCl und nachfolgender Verseifung höchstens 65%, aus einem Gemisch mit anderen Aminosäuren nur 50% wiedergewonnen werden (ABDERHALDEN, WEIL, *H.* **77**, 62). Eine Zusammenstellung der bei Hydrolyse von Eiweißstoffen erhaltenen Ausbeuten an Glycin findet sich in E. ABDERHALDEN, Biochemisches Handlexikon, Bd. IV [Berlin 1911], S. 392; Bd. IX [1915], S. 71; Bd. XI [1924], S. 60. Glycin wird aus Eiweiß durch den Pilz Isaria densa und pathogene Hefen in viel größerer Menge abgespalten, als durch Säurehydrolyse (MOLLIARD, *C. r.* **167**, 786). Bildung im tierischen Organismus bei Eingabe größerer Mengen von Benzoesäure: ABDERHALDEN, HIRSCH, *H.* **78**, 292; vgl. O. FÜRTH, Lehrbuch der physiologischen und pathologischen Chemie, Bd. II [Leipzig 1928], S. 83.

Darstellung. Man sättigt 700—800 cm³ wäßr. Ammoniak mit gasförmigem NH_3 bei 0°, setzt allmählich eine Lösung von 100 g Chloressigsäure in möglichst wenig Wasser zu und erhält das Gemisch durch Einleiten von NH_3 bei 0° 5 Tage lang gesättigt; Reinigung durch Fällen mit $Cu(OH)_2$; Ausbeute 55% der angewandten Chloressigsäure (DRUSHEL, KNAPP, *C.* **1916** I, 144). Trennung des Glycins von Alkali- und Erdalkalichlorid bei der techn. Darstellung aus Chloressigsäure: WEINBERG, D. R. P. 294824; *C.* **1916** II, 1095; *Frdl.* **13**, 201. — Man kocht 340 g Methylenaminoacetonitril mit 2500 g 48%iger Bromwasserstoffsäure 3 Stunden am Rückflußkühler und verdampft hierauf nahe zur Trockne, indem man ausgeschiedenes NH_4Br abfiltriert; der Rückstand wird in 2 l Methanol aufgenommen, filtriert und das Filtrat mit 350 cm³ Pyridin energisch durchgeschüttelt; nach einigen Stunden aus der Mischung auskrystallisiertes Glycin wird durch Waschen mit Methanol und zweimaliges Umfällen aus heißem Wasser mit Methanol gereinigt; Ausbeute: 31—37% der Theorie (Organic Syntheses **4** [New York 1925], S. 31). — Zur Darst. des freien Glycins aus dem Hydrochlorid kocht man mit 2 Mol Thalliumcarbonat und Wasser, dekantiert nach dem Erkalten, sättigt mit H_2S, dampft das Filtrat ein und behandelt den Sirup mit Alkohol (FREUDENBERG, UTHEMANN, *B.* **52**, 1512).

Physikalische Eigenschaften.

Über Modifikationen des Glycins, die sich morphologisch und hinsichtlich ihrer Reaktionsfähigkeit unterscheiden, vgl. E. FISCHER, *B.* **38**, 2916; FALK, SUGIURA, *J. biol. Chem.* **34**, 29; KING, PALMER, *Biochem. J.* **14**, 582. — Zersetzt sich bei 256° (unkorr.) (K., P.). Einfluß auf die Krystallform des NH_4Cl: GAUBERT, *C.* **1916** I, 454. Verbrennungswärme bei konstantem Druck: 3110 cal/g (EMERY, BENEDICT, *C.* **1911** II, 1461); bei konstantem Volumen: 13035 Joule/g (im Vakuum) (WREDE, *Ph. Ch.* **75**, 92). — Löslich bei 20—25° in 2 Tln. Wasser, in 164 Tln. Pyridin (DEHN, *Am. Soc.* **39**, 1400). Beeinflussung der Löslichkeit in Wasser durch Neutralsalze: PFEIFFER, WÜRGLER, *H.* **97**, 128; PF., *B.* **48**, 1940. — Gefrierpunktserniedrigungen der wäßr. Lösungen von Glykokoll in Gegenwart von Neutralsalzen: PF., *B.* **48**, 1940.

Einfluß von Borsäure auf die Leitfähigkeit von Glycin: BÖESEKEN, *R.* **37**, 147. Dissoziationskonstanten des Glycins als Säure (k_s) und als Base (k_b) bei 17,5°: $k_s = 1,2 \times 10^{-10}$, $k_b = 1,9 \times 10^{-12}$ (MICHAELIS, RONA, *Bio. Z.* **49**, 242; vgl. BJERRUM, *Ph. Ch.* **104**, 152; MICH., MIZUTANI, *Ph. Ch.* **116**, 152); bei 18°: $k_s = 1,05 \times 10^{-10}$, $k_b = 1,7 \times 10^{-12}$ (DERNBY, *C.* **1916** II, 1122; *Bio. Z.* **81**, 160). Bestimmung der $H^{\cdot}$-Konzentration in säurehaltigen Lösungen: SÖRENSEN, HÖYRUP, HEMPEL, PALITZSCH, *C.* **1918** II, 825. Isoelektrischer Punkt: $[H^{\cdot}]$ = ca. 10^{-6} (MICHAELIS, *Bio. Z.* **47**, 253). Beschleunigende Wirkung von wäßr. Lösungen des Glycins auf die hydrolytische Spaltung von Estern: FALK, NELSON, *Am. Soc.* **34**, 837; LIEBKOWITZ, *Am. Soc.* **34**, 1111; HAMLIN, *Am. Soc.* **35**, 625, 1899; auf die Hydrolyse von Dipeptiden und Eiweißstoffen: HERZFELD, *Bio. Z.* **68**, 419. — Indicatorfärbungen in Alkohol und in Glycerin: VORLÄNDER, *A.* **341**, 78; LÖFFLER, SPIRO, *Helv.* **2**, 539; BIRCKNER, *J. biol. Chem.* **38**, 252 [1]).

---

[1]) Vgl. dazu nach dem Literatur-Schlußtermin des Ergänzungswerkes [1. I. 1920] WILLSTÄTTER, WALDSCHMIDT-LEITZ, *B.* **54**, 2988.

Chemisches Verhalten.

Bei Belichtung von Glycin in Gegenwart der Natriumsalze von 9.10-Dichlor-anthracen-disulfonsäure-(2.7) oder Anthrachinon-disulfonsäure-(2.7) in wäßr. Lösung entsteht NH_3 (NEUBERG, GALAMBOS, *Bio. Z.* **61**, 326). Glycin zerfällt unter Einw. des Sonnenlichts in wäßr. Lösung in Formaldehyd, NH_3 und CO_2 (GANASSINI, *C.* **1913** I, 153; vgl. NEUBERG, *Bio. Z.* **29**, 284). Spaltet in wäßr. Lösung unter der Einw. der stillen elektrischen Entladung geringe Mengen NH_3 ab (LÖB, *Bio. Z.* **60**, 293). Geht in konzentrierter wäßriger Lösung beim Erhitzen mit Glycerin auf 170° in 2.5-Dioxo-piperazin, Triglycylglycin (S. 486) und Cyclopolyglycylglycin (S. 467) über (MAILLARD, *C. r.* **153**, 1079; *A. ch.* [9] **1**, 523; **2**, 211). Anhydrisierung des Glycins tritt auch beim Erhitzen mit Naphthalin oder mit Cymol ein (BALBIANO, *R. A. L.* [5] **23** I, 893). — Gibt in 3%iger Natronlauge oder in Barytwasser beim Schütteln mit Sauerstoff in Gegenwart von $Cu(OH)_2$ Oxalsäure und CO_2 (TRAUBE, *B.* **43**, 767). Mit H_2O_2 in siedender alkalischer Lösung entsteht Ameisensäure (EFFRONT, *C. r.* **154**, 1113). Liefert mit roter rauchender Salpetersäure Oxalsäure (11% der angewandten Glycinmenge) (MÖRNER, *H.* **95**, 272, 276). Zerfällt in salpetersaurer Lösung bei der Belichtung in Gegenwart von Ferrinitrat unter Bildung von CO_2, Glyoxylsäure und Formaldehyd (BENRATH, *J. pr.* [2] **84**, 324; **86**, 342). Der Bildung von Harnstoff bei der Oxydation von Glycin mit $KMnO_4$ in Gegenwart von NH_3 (HOFMEISTER, *Ar. Pth.* **37**, 426; *C.* **1896** II, 389) geht die Bildung von Cyansäure vorauf (FOSSE, *C. r.* **169**, 92; *Bl.* [4] **29**, 167, 172). Glycin wird durch $NaClO_3 + OsO_4$ zu NH_3 und Oxalsäure oxydiert (HOFMANN, EHRHART, SCHNEIDER, *B.* **46**, 1668). Reduziert bei alkal. Reaktion Methylenblau (HASSE, *Bio. Z.* **98**, 159; vgl. LOEWE, *C.* **1919** IV, 1090). — Über Phosphorylierung mit $POCl_3$ in Gegenwart von MgO vgl. NEUBERG, OERTEL, *Bio. Z.* **60**, 501. Glycin reduziert $HgCl_2$ bei 40° oder 70° in wäßr. Lösung zu HgCl unter Bildung von NH_3, Diglykolamidsäure (SIEGFRIED, *C.* **1910** II, 1805) und Triglykolamidsäure (S., *H.* **73**, 202).

Gibt bei der erschöpfenden Methylierung mit Dimethylsulfat und KOH die Hydroxymethylate des Dimethylaminoessigsäuremethylesters und der Dimethylaminoessigsäure (NOVÁK, *B.* **45**, 838). Bei der Einw. von Formaldehyd auf Glycin[1]) in neutraler Lösung entsteht Methylenglycin (LÖB, *Bio. Z.* **51**, 119; FRANZEN, FELLMER, *J. pr.* [2] **95**, 302; vgl. KRAUSE, *B.* **51**, 138, 542, 1556; **52**, 1215; D. R. P. 311071; *C.* **1919** II, 421; *Frdl.* **13**, 752; GALEOTTI, *Bio. Z.* **53**, 477), in saurer Lösung Methylendiglycin $CH_2(NH\cdot CH_2\cdot CO_2H)_2$, in salzsaurer Lösung bei Gegenwart von Zinn Methylglycin und Dimethylglycin (LÖB). Glycin wird durch Diazomethan nur in geringem Umfang methyliert (GEAKE, NIERENSTEIN, *H.* **92**, 151; HERZIG, LANDSTEINER, *Bio. Z.* **105**, 111). Reagiert mit wäßr. Lösungen von reduzierenden Zuckern unter Bildung von „Melanoidinen" (MAILLARD, *C. r.* **154**, 66; *A. ch.* [9] **5**, 258). Beim Erhitzen von Glycin mit Crotonsäure und wäßr. Ammoniak oder NaOH auf 120—130° im Rohr entsteht β-[Carboxymethyl-amino]-buttersäure $HO_2C\cdot CH_2\cdot NH\cdot CH(CH_3)\cdot CH_2\cdot CO_2H$ (STADNIKOW, *B.* **44**, 49, 51; Ж. **42**, 886). Glycin reagiert in alkalischer oder ammoniakalischer Lösung mit CS_2 unter Bildung von dithiocarboxyaminoessigsauren Salzen (KÖRNER, *B.* **41**, 1901; ANDREASCH, *M.* **31**, 786; vgl. auch SIEGFRIED, WEIDENHAUPT, *H.* **70**, 152; HOLMBERG, *J. pr.* [2] **81**, 456). Bei längerer Einw. von p-Nitro-phenylhydrazin und wenig Säure auf die wäßr. Lösung von Glycin bei 39° entsteht Glyoxal-p-nitro-phenylosazon (DAKIN, DUDLEY, *J. biol. Chem.* **15**, 139). Aus Glycin und Bernsteinsäureanhydrid entsteht im Vakuum bei 170—180° Succinylglycin $\begin{matrix} H_2C—CO \\ | \\ H_2C—CO \end{matrix}\!>\!N\cdot CH_2\cdot CO_2H$ (SCHEIBER, RECKLEBEN, *B.* **46**, 2413). Beim Erhitzen von Glycin mit Ammoniumrhodanid in Gegenwart von Essigsäureanhydrid erhält man 1-Acetyl-2-thio-hydantoin (JOHNSON, NICOLET, *Am. Soc.* **33**, 1976; *Am.* **49**, 69; vgl. KOMATSU, *C.* **1911** II, 537). 3-Phenyl-2-thio-hydantoin entsteht aus Glycin und Phenylsenföl beim Verschmelzen (ASCHAN, *B.* **17**, 424) oder in alkal. Lösung bei nachfolgendem Erwärmen mit Salzsäure (MARCKWALD, NEUMARK, STELZNER, *B.* **24**, 3280; vgl. BRAUTLECHT, *J. biol. Chem.* **10**, 143). Glycin gibt in alkal. Lösung mit N-Benzoyl-thiocarbamidsäure-O-äthylester Benzoylpseudoäthylhydantoinsäure $C_6H_5\cdot CO\cdot N:C(O\cdot C_2H_5)\cdot NH\cdot CH_2\cdot CO_2H$ (WHEELER, NICOLET, JOHNSON, *Am.* **46**, 466); gibt mit Dithiokohlensäure-diäthylester-benzoylimid Benzoylpseudoäthylthiohydantoinsäure $C_6H_5\cdot CO\cdot N:C(S\cdot C_2H_5)\cdot NH\cdot CH_2\cdot CO_2H$ (WH., N., J.); mit N-Acetyl-dithiocarbamidsäureäthylester in alkal. Lösung entsteht ω-Acetyl-thiohydantoinsäure $CH_3\cdot CO\cdot NH\cdot CS\cdot NH\cdot CH_2\cdot CO_2H$ (WH., N., J.).

Physiologisches Verhalten.

Glycin gibt durch Einw. von Tyrosinase (aus Kartoffelschalen) Formaldehyd, NH_3 und CO_2 (CHODAT, *C.* **1912** I, 1032; CHO., SCHWEIZER, *C.* **1913** I, 1353; *Bio. Z.* **57**, 432; SCHW., *Bio. Z.* **78**, 40). Die ammoniakalische Gärung von Glycin durch Bierhefe (EFFRONT,

---

[1]) Vgl. dazu die nach dem Literatur-Schlußtermin des Ergänzungswerkes [1. I. 1920] veröffentlichten Arbeiten von BERGMANN, JACOBSOHN, SCHOTTE (*H.* **131**, 21) und BERGMANN, ENSSLIN (*H.* **145**, 194).

C. **1909** I, 1663) ist auf Bakterien zurückzuführen (EFF., *Mon. scientif.* [4] **23** I [1909], 145 Anm. 2; EHRLICH, *Bio. Z.* **18**, 417 Anm.; NEUBERG, CAPPEZZUOLI, *Bio. Z.* **18**, 425). Beeinflussung der Hefegärung durch Zusatz von Toluol: EULER, JOHANSSON, *H.* **80**, 180. Glycin fördert die Invertinbildung durch Hefe (EULER, MEYER, *H.* **79**, 280; EU., *Bio. Z.* **85**, 406). Einfluß auf das Pflanzenwachstum: BOROWIKOW, *Bio. Z.* **50**, 119; MOLLIARD, *C. r.* **153**, 958. Verhalten im Stoffwechsel von Enten und Hühnern: WEHRLE, *Bio. Z.* **34**, 236; SZALÁGYI, KRIWUSCHA, *Bio. Z.* **66**, 142; von Kaninchen: BANG, *Bio. Z.* **74**, 279; von Hunden: ABDERHALDEN, HIRSCH, *H.* **80**, 136; WEGRZYNOWSKI, *H.* **83**, 125; LEWIS, *J. biol. Chem.* **35**, 567. Durch Verfütterung von Glycin an Hunde wird die Bildung von Hippursäure aus gleichzeitig gereichter Benzoesäure gesteigert (CICCONARDI, *R. A. L.* [5] **24** I, 1133). Glycin kann im phlorrhizindiabetischen Tier vollständig in d-Glucose verwandelt werden (RINGER, LUSK, *H.* **66**, 106; vgl. SWEET, RINGER, *J. biol. Chem.* **14**, 135). Geht in der künstlich durchbluteten Leber in Harnstoff über (JANSEN, *J. biol. Chem.* **21**, 557; LÖFFLER, *Bio. Z.* **76**, 65). Glycin ist als Bestandteil des Nahrungseiweißes unentbehrlich (ABDERHALDEN, *H.* **96**, 15; vgl. NIŢESCU, *C.* **1915** II, 477).

Analytisches.

Glycin gibt mit Ninhydrin in alkoh. Lösung violette bis blaue Färbung (RUHEMANN, *Soc.* **97**, 2030; **99**, 1492; HERZFELD, *Bio. Z.* **59**, 252); über die Empfindlichkeit der Reaktion vgl. ABDERHALDEN, SCHMIDT, *H.* **72**, 40; **85**, 146. Colorimetrische Bestimmung auf Grund der Blaufärbung beim Kochen mit Ninhydrin in wäßr. Pyridinlösung: HARDING, MC LEAN, *J. biol. Chem.* **20**, 217. Mit Phenollösung und Alkalihypochlorit entsteht Blaufärbung (THOMAS, *Bl.* [4] **11**, 796), mit Benzochinon eine kirschrote Färbung (RACIBORSKI, *C.* **1907** I, 1595; MÖRNER, *H.* **78**, 317).

Abscheidung und Identifizierung als Pikrolonat: ABDERHALDEN, WEIL, *H.* **78**, 151. Nachweis durch Bildung von Betain mittels erschöpfender Methylierung: ENGELAND, *Z. Biol.* **63**, 474. — Glycin wird in Sodalösung durch Mercuriacetat gefällt und läßt sich aus dem Niederschlag durch Behandeln mit H_2S annähernd quantitativ zurückgewinnen (NEUBERG, KERB, *Bio. Z.* **40**, 506). Gasvolumetrische Bestimmung der Aminogruppe des Glycins durch Umsetzung mit salpetriger Säure: VAN SLYKE, *B.* **43**, 3170; LEVENE, v. SL., *J. biol. Chem.* **12**, 286. {Überführung in glycin-N-carbonsaures Barium ..... SIEGFRIED, *B.* **39**, 397}; SIEGFRIED, SCHUTT, *H.* **81**, 270. Mikrochemische Bestimmung mittels $Cu(OH)_2$: KOBER, SUGIURA, *Am. Soc.* **35**, 1546. — Trennung von anderen Aminosäuren durch Aussalzen: PFEIFFER, WITTKA, *B.* **48**, 1043. Trennung von Alanin durch Fällen des Glycins als Pikrat: LEVENE, VAN SLYKE, *J. biol. Chem.* **12**, 285; durch Fällung der $CaCl_2$-Additionsverbindung mit Alkohol: PF., W., *B.* **48**, 1045. Nachweis von Glycin in einem Gemenge mit Asparaginsäure oder Glutaminsäure durch Überführung in den Glycin-N-dithiocarbonsäure-monobenzylester $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot S_2C \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO_2H$: SIEGFRIED, WEIDENHAUPT, *H.* **70**, 160. Über die Trennung von Betain und Glutaminsäure mittels HCl und Alkohol vgl. STOLTZENBERG, *B.* **45**, 2250.

Salze des Glycins und additionelle Verbindungen mit Neutralsalzen.

$2C_2H_5O_2N + LiCl + H_2O$. Täfelchen. F: 186—190° (PFEIFFER, v. MODELSKI, *H.* **85**, 16). Sehr leicht löslich in Wasser mit neutraler Reaktion, schwer in siedendem absolutem Alkohol, unlöslich in Äther. Die Krystalle verwittern beim Schütteln mit absol. Alkohol. — $C_2H_5O_2N + LiCl + H_2O$. Nadeln. F: 136° (PF., v. M., *H.* **85**, 16). Sehr leicht löslich in Wasser mit neutraler Reaktion, schwer in siedendem Alkohol, unlöslich in Äther. — $2C_2H_5O_2N + LiBr + H_2O$. Tafeln. Schmilzt bei ca. 223°; zersetzt sich bei ca. 235° (PF., v. M., *H.* **85**, 19). Sehr leicht löslich in Wasser mit neutraler Reaktion, sehr wenig in siedendem absolutem Alkohol. — $C_2H_5O_2N + LiBr + H_2O$. Nadeln. F: 175—176° (PF., v. M., *H.* **85**, 19). Sehr leicht löslich in Wasser mit neutraler Reaktion, sehr wenig in heißem absolutem Alkohol. — $NaC_2H_4O_2N$. Oberflächenspannung einer 0,02%igen wäßr. Lösung: LEWIS, *Ph. Ch.* **74**, 625. Adsorption auf einer Quecksilber-Oberfläche in 20%igem Alkohol: L., *Ph. Ch.* **73**, 138. — $C_2H_5O_2N + KCl$. Es gelang nicht mehr, diese Verbindung nach den früheren Angaben darzustellen (PF., v. M., *H.* **81**, 353; **85**, 25; vgl. jedoch ORYNG, PAULI, *Bio. Z.* **70**, 388). — $C_2H_5O_2N + KNO_3$. Die Darstellung dieser Verbindung ist nicht reproduzierbar (PF., v. M., *H.* **81**, 353; **85**, 26). — $Cu(C_2H_4O_2N)_2 + H_2O$. Absorptionsspektrum in Wasser: KOBER, HAW, *Am. Soc.* **38**, 464; LEY, HEGGE, *B.* **48**, 73, 79. Magnetische Susceptibilität: LIFSCHITZ, ROSENBOHM, *Z. El. Ch.* **21**, 500. — $Cu(C_2H_4O_2N)_2 + 2NH_3$. Ammoniakdruck: LEY, *B.* **47**, 2953. — $2C_2H_5O_2N + CuSO_4$. Blaues Öl (VILLE, *Bl.* [4] **17**, 315). Leicht löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol, Äther, Chloroform, Benzol. Trocknet im Vakuum über H_2SO_4 zu einem hygroskopischen Harz ein, welches bei 120—125° völlig wasserfrei wird; zerfällt mit der berechneten Menge KOH oder NaOH in $Cu(C_2H_4O_2N)_2$ und Alkalisulfat. — $Cu(C_2H_4O_2N)_2 + CaCl_2 + 3H_2O$. Tiefblaue Tafeln (PFEIFFER, WITTKA, *B.* **48**, 1299). Sehr leicht löslich in Wasser. Verwittert an der Luft zu einem hellblauen Pulver. Zersetzt sich beim Erhitzen. Verliert über P_2O_5

$1H_2O$. — $AgC_2H_4O_2N$. Liefert mit NH_3 bei $+10^0$ die Verbindung $AgC_2H_4O_2N + NH_3$, bei -18^0 die Verbindung $AgC_2H_4O_2N + 2NH_3$ (BRUNI, LEVI, *G.* **46** II, 237).

$2C_2H_5O_2N + MgCl_2 + 2H_2O$. Krystalle. Sintert bei 215—220° (PFEIFFER, v. MODELSKI, *H.* **81**, 350). Löslich in Wasser mit neutraler Reaktion, fast unlöslich in absolutem Alkohol. — Calciumglykokoll $CaC_2H_3O_2N = \begin{matrix}CH_2\cdot NH\\ | \\ CO\cdot O\end{matrix}\!\!>Ca$. *B.* Aus Quecksilberglykokollat und $Ca(OH)_2$ (BERNARDI, *G.* **44** II, 259). Krystalle. Schwer löslich in kaltem, leichter in warmem Wasser. Wird durch CO_2 zersetzt. — $3C_2H_5O_2N + CaCl_2$. Blättchen. Sehr leicht löslich in Wasser mit neutraler Reaktion, sehr wenig löslich in siedendem absolutem Alkohol, unlöslich in siedendem Äther (PF., v. M., *H.* **85**, 23; PF., WITTKA, *B.* **48**, 1298). — $2C_2H_5O_2N + CaCl_2 + 4H_2O$. Luftbeständige Nadeln (aus schwach essigsäurehaltigem Wasser). F: ca. 68° (PF., v. M., *H.* **81**, 347; **85**, 22). Gibt über P_2O_5 $3^1/_2$ H_2O ab und verliert den Rest bei 100°. Sehr leicht löslich in Wasser mit neutraler Reaktion, sehr wenig in heißem Alkohol. — $C_2H_5O_2N + CaCl_2 + 3H_2O$. Blättchen (aus Wasser) ohne Schmelzpunkt; sehr leicht löslich in Wasser mit neutraler Reaktion, sehr wenig in absol. Alkohol (PF., v. M., *H.* **85**, 21). — $2C_2H_5O_2N + CaBr_2 + 4H_2O$. Luftbeständige Nadeln (aus schwach essigsäurehaltigem Wasser) (PF., v. M. *H.* **81**, 349). Sintert beim Erhitzen ohne bestimmten Schmelzpunkt. Leicht löslich in Wasser mit neutraler Reaktion, fast unlöslich in Alkohol. — $2C_2H_5O_2N + SrCl_2 + 3H_2O$. Krystalle (aus Wasser + wenig Essigsäure). Sintert bei 75—80° und gibt bei höherer Temperatur das Krystallwasser ab (PF., v. M., *H.* **81**, 345). Leicht löslich in Wasser mit neutraler Reaktion, sehr wenig in heißem Alkohol. — $2C_2H_5O_2N + SrBr_2 + 3H_2O$. Prismatische Krystalle (aus Wasser + wenig Essigsäure). F: ca. 94° (PF., v. M., *H.* **81**, 346). Verliert bei höherer Temperatur Wasser. Leicht löslich in Wasser mit neutraler Reaktion, sehr wenig in Alkohol. — $2C_2H_5O_2N + BaCl_2 + H_2O$. Luftbeständige Nadeln (aus Wasser + Alkohol). Verliert bei 150—180° das Krystallwasser (PF., v. M., *H.* **81**, 341). Schmilzt beim Erhitzen bis 250° nicht. Leicht löslich in Wasser, sehr wenig in Alkohol. — $2C_2H_5O_2N + BaBr_2 + H_2O$. Tafelförmige Krystalle (aus Wasser + wenig Essigsäure). Verliert bei 110° bis 180° allmählich H_2O (PF., v. M., *H.* **81**, 344). F: ca. 180°. Leicht löslich in Wasser, sehr wenig in Alkohol. — Quecksilberglykokoll $HgC_2H_3O_2N = \begin{matrix}CH_2\cdot NH\\ | \\ CO\cdot O\end{matrix}\!\!>Hg$. *B.* Entsteht neben Calciumglykokoll bei der Einw. von Kalkwasser auf $Hg(C_2H_4O_2N)_2$ (BERNARDI, *G.* **44** II, 259). F: 155° (Zers.). Fast unlöslich in kaltem, schwer löslich in warmem Wasser; löslich in warmer Sodalösung, in kalter Salzsäure und kaltem Ammoniak. Wird durch KOH unter Abscheidung von HgO zersetzt. Reagiert mit $Na_2S_2O_3$ unter Bildung von HgS_2O_3, Glykokoll und der äquivalenten Menge freier NaOH (BE.). — $Hg(C_2H_4O_2N)_2 + H_2O$. Nadeln (aus Wasser durch Alkohol gefällt). F: 110—111° unter Zersetzung (BE., *G.* **44** II, 258). Schwer löslich in kaltem, leichter in warmem Wasser. An der Luft nicht unzersetzt haltbar. Liefert bei der Einw. von Kalkwasser Quecksilberglykokoll und Calciumglykokoll (BE.). — $Hg(C_2H_4O_2N)_2 + HgCl_2 + 2H_2O$. Nadeln. Zersetzt sich bei hoher Temperatur (BE., *G.* **49** II, 321). Leicht löslich in siedendem Wasser, löslich in Mineralsäuren. — $Hg(C_2H_4O_2N)_2 + HgSO_4 + 3H_2O$. Nadeln. Zersetzt sich bei 102° (BE., *G.* **44** II, 260). Unlöslich in den gewöhnlichen Lösungsmitteln. Verliert im Vakuum über H_2SO_4 das Krystallwasser.

$3C_2H_5O_2N + LaCl_3 + 3H_2O$. Nadeln ohne Schmelzpunkt; leicht löslich in Wasser mit neutraler Reaktion, unlöslich in Alkohol und Äther (PFEIFFER, v. MODELSKI, *H.* **85**, 25). — $C_2H_5O_2N + SnCl(OH)_3$. Leicht löslich in Wasser; beim Erwärmen scheidet sich Zinnsäure ab (FICHTER, E. MÜLLER, *Ch. Z.* **38**, 694). — $Cr(C_2H_4O_2N)_3 + H_2O$. Rote Krystalle. Schwer löslich in Wasser und in organischen Lösungsmitteln (LEY, FICKEN, *B.* **45**, 380; vgl. HUGOUNENQ, MOREL, *C. r.* **154**, 119; TSCHUGAJEW, SERBIN, *C. r.* **151**, 1361). — $Cr(C_2H_4O_2N)_2 \cdot OH + {}^1/_2H_2O$. Violette Krystalle. Schwer löslich in Wasser und in organischen Lösungsmitteln (L., F., *B.* **45**, 380; vgl. HU., MO., *C. r.* **154**, 119; TSCH., S., *C. r.* **151**, 1361). — $K_2[(C_2O_4)_2Cr(C_2H_4O_2N)] + 1^1/_2H_2O$. Lilafarbiges, stark hygroskopisches Pulver (WERNER, *A.* **406**, 327). — $K[(C_2O_4)Cr(C_2H_4O_2N)_2] + H_2O$. Rotes Pulver mit bläulichem Stich. Etwas löslich in Wasser (WERNER, *A.* **406**, 328). — $Ba[(C_2O_4)_2Cr(C_2H_4O_2N)] + 5H_2O$. Lilafarbiger, schwerer Niederschlag. Schwer löslich in Wasser. Nicht hygroskopisch (WE., *A.* **406**, 328). — Über Verbindungen des Glycins mit Uransalzen vgl. MAZZUCCHELLI, D'ALCEO, *R. A. L.* [5] **21** II, 624; **22** I, 42. — $Co(C_2H_4O_2N)_3 + 2H_2O$, violette Form. Das Krystallwasser wird über P_2O_5 erst bei ca. 140° vollständig abgegeben (LEY, WINKLER, *B.* **45**, 376). Leitfähigkeit in Wasser: L., W., *B.* **45**, 373. — $Co(C_2H_4O_2N)_3 + H_2O$, rote Form. Leitfähigkeit in Wasser: L., W., *B.* **45**, 373. — $Pt(C_2H_4O_2N)_2$. Silberglänzende Schüppchen, Prismen oder Nadeln. Unlöslich in kaltem Wasser und in verd. Sauerstoffsäuren; zersetzt sich oberhalb 215° (WALLIN, *Öf. Sv.* **1892**, 26). Schwer löslich in organischen Lösungsmitteln (LEY, FICKEN, *B.* **45**, 379). Addiert HCl, HBr, HI (W.). Die Lösung in überschüssiger Kalilauge zersetzt sich in der Wärme (W.). — $2C_2H_5O_2N + PtCl_2 + 2H_2O$. Gelbe Prismen oder Würfel. Ziemlich leicht löslich in kaltem Wasser; F: 212° (WALLIN, *Öf. Sv.* **1892**, 28). — $2C_2H_5O_2N + PtBr_2 + 2H_2O$.

Gelbe Nadeln (W., *Öf. Sv.* **1892**, 29). — $2C_2H_5O_2N + PtI_2 + 2H_2O$. Orangegelbe Nadeln. F: 183° (Zers.) (W., *Öf. Sv.* **1892**, 29). — $Cl_2Pt(C_2H_4O_2N)_2$. Schwefelgelbes unlösliches Pulver. Beständig gegen konz. Salpetersäure (W., *Öf. Sv.* **1892**, 32, 33). — $2C_2H_5O_2N + PtCl_4$. Goldglänzende Blätter. Leicht löslich in Alkohol. F: 206° (Zers.) (W., *Öf. Sv.* **1892**, 32). — $Br_2Pt(C_2H_4O_2N)_2$. Orangegelbes unlösliches Pulver. F: 207° (Zers.) (WALLIN, *Öf. Sv.* **1892**, 34). — $2C_2H_5O_2N + PtCl_2Br_2$. Orangegelbe Blätter (W., *Öf. Sv.* **1892**, 34). — $2C_2H_5O_2N + PtBr_4$. Rote dünne Prismen oder kleine Würfel. F: 200° (Zers.); löslich in Alkohol (W., *Öf. Sv.* **1892**, 33). — $I_2Pt(C_2H_4O_2N)_2$. Dunkelrot, unlöslich (W., *Öf. Sv.* **1892**, 35). — $2C_2H_5O_2N + PtBr_2I_2$. Jodfarbene Krystalle (W., *Öf. Sv.* **1892**, 35). — $(HO_2C\cdot CH_2\cdot NH_3)_2[Pt(CN)_4Br_2]$. Orangegelbe Krystalle (HOLST, *Bl.* [2] **22**, 350).

Glycin-Guanidincarbonat $C_2H_5O_2N + (CH_5N_3)_2CO_3 + H_2O$ *(S. 340)*. Spaltet mit NaOBr 5 Atome Stickstoff ab (v. CORDIER, *M.* **33**, 780).

$C_2H_5O_2N + HCl$. *B.* Durch Verseifung des Äthylesters mit Salzsäure (PRIBRAM, *H.* **71**, 477). F: 184°. — $3C_2H_5O_2N + H_3PO_4 + 12WO_3 + 5$—$6H_2O$. Scheidet beim Umkrystallisieren aus Alkohol Glycin ab; Löslichkeit in Wasser, Alkohol, reinem und wäßrigem Aceton: DRUMMOND, *Biochem. J.* **12**, 11, 22. — Pikrat $2C_2H_5O_2N + C_6H_3O_7N_3$. F: 199—200°. Zersetzt sich bei 202° (LEVENE, VAN SLYKE, *J. biol. Chem.* **12**, 287). — Pikrolonate. $2C_2H_5O_2N + C_{10}H_8O_5N_4$(?). *B.* Durch Kochen von Glycin und Pikrolonsäure in verd. Alkohol (ABDERHALDEN, WEIL, *H.* **78**, 151). Krystalle (aus absol. Alkohol). F: ca. 205° (unkorr.). Zersetzt sich bei ca. 208°. — $C_2H_5O_2N + C_{10}H_8O_5N_4$. *B.* Aus Glycin und Pikrolonsäure in siedendem Wasser (LEVENE, VAN SLYKE, *J. biol. Chem.* **12**, 132). Prismen (aus heißem Wasser). F: 214° bis 215° (Zers.).

Umwandlungsprodukt des Glycins von unbekannter Konstitution.

Cyclopolyglycylglycin, polymeres Glycinanhydrid $(C_2H_3ON)_x$ *(S. 340)*. Zur Darstellung aus Glycin vgl. MAILLARD, *A. ch.* [9] **1**, 562. Einfluß der Reaktionsdauer und der Glycerinmenge auf die Ausbeute: M., *A. ch.* [9] **2**, 245. — Unlöslich in Äther, verd. Mineralsäuren, siedendem Eisessig und siedendem Ammoniak; leicht löslich ohne Zersetzung in konz. Mineralsäuren.

Derivate des Glycins, die lediglich durch Veränderung der Carboxylfunktion entstanden sind.

Aminoessigsäuremethylester, Glycinmethylester $C_3H_7O_2N = H_2N\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot CH_3$ *(S. 340)*. Das Hydrochlorid liefert beim Erhitzen mit Methanol auf 155—165° Betainhydrochlorid (AGFA, D. R. P. 269751; *C.* **1914** I, 717; *Frdl.* **11**, 119). — $2C_3H_7O_2N + PtCl_2$. Gelbweiß, unlöslich. Zersetzt sich oberhalb 200° (WALLIN, *Öf. Sv.* **1892**, 31).

Aminoessigsäureäthylester, Glycinäthylester $C_4H_9O_2N = H_2N\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ *(S. 340)*. *B.* Aus Nitrosohydrazino-essigsäureäthylester (Syst. No. 390) bei der Destillation unter gewöhnlichem Druck (DARAPSKY, PRABHAKAR, *B.* **45**, 1664). — *Darst.* Man läßt eine Lösung von 94 g Chloressigsäure in 30 cm³ Wasser bei 15° in 1 l konz. Ammoniak (D: 0,91) unter Schütteln einfließen und bewahrt die Mischung in verschlossenem Gefäß 24 Stdn. auf; hierauf dampft man das überschüssige Ammoniak ab, macht mit 100 cm³ konz. Salzsäure kongosauer und verdampft bis zur Trockne. Das durch Erhitzen im Vakuum scharf getrocknete Salzgemenge kocht man mit 350 cm³ Alkohol auf, sättigt mit Chlorwasserstoff und filtriert die heiße Lösung vom Salmiak ab; Ausbeute an Hydrochlorid 50—60 g (L. GATTERMANN, Die Praxis des organischen Chemikers, 19. Aufl., bearbeitet v. H. WIELAND [Berlin 1925], S. 246). — Das Hydrochlorid des Glycinesters gibt mit KCN und Isovaleraldehyd in Äther dl-Leucinnitril-N-essigsäureäthylester (STADNIKOW, *C.* **1909** II, 1869; *B.* **44**, 41). Die wäßr. Lösung des salzsauren Glycinesters liefert beim Schütteln mit einer äther. Lösung von Acetiminoäthyläther [α-Äthoxy-äthyliden-amino]-essigsäureäthylester $CH_3\cdot C(O\cdot C_2H_5)$: $N\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ (E. SCHMIDT, *B.* **47**, 2548). Salzsaurer Glycinester reagiert mit Oxalylchlorid in Benzol unter Bildung von Oxalyl-bis-aminoessigsäureäthylester (BORNWATER, *R.* **31**, 109). Beim Vermischen von Glycinäthylester mit Guanidin entsteht 4-Oxo-2-imino-tetrahydroimidazol (TRAUBE, ASCHER, *B.* **46**, 2083). Bei der Kondensation des Glycinesters mit Benzaldehyd in trocknem Äther in Gegenwart von Natrium erhält man das Natriumsalz des dem höher schmelzenden Phenylserin entsprechenden N-Benzal-phenylserins $C_6H_5\cdot CH(OH)\cdot CH(CO_2Na)\cdot N:CH\cdot C_6H_5$ (ROSENMUND, DORNSAFT, *B.* **52**, 1743).

$C_4H_9O_2N + HBr$. Nadeln. F: 175—176° (korr.) (Zers.) (E. FISCHER, SCHRADER, *B.* **43**, 527). — $2C_4H_9O_2N + PtCl_2$. Gelbe Nadeln. F: 173°; unlöslich in Wasser und Alkohol; wird durch längeres Kochen mit Wasser zersetzt (WALLIN, *Öf. Sv.* **1892**, 30). — $2C_4H_9O_2N + PtBr_2$. F: 190° (W., *Öf. Sv.* **1892**, 31). — $2C_4H_9O_2N + PtCl_4$. Gelbe Nadeln. F: 199°;

unlöslich in Alkohol und Wasser (W., *Öf. Sv.* **1892**, 35). — $2C_4H_9O_2N + PtCl_2Br_2$. F: 185°; unlöslich in Alkohol und Wasser (W., *Öf. Sv.* **1892**, 36).

S. 342, Z. 17 v. u. statt „Pseudothiohydantoin" lies „Thiohydantoin".

Aminoessigsäureamid, Glycinamid $C_2H_6ON_2 = H_2N\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH_2$ *(S. 343). Darst.* Man schüttelt 50 g Chloracetamid unter Eiskühlung 4—5 Stdn. mit 500 cm³ 25%igem wäßr. Ammoniak und dampft die Lösung im Vakuum ein; Ausbeute an Hydrochlorid über 50% der Theorie (BERGELL, v. WÜLFING, *H.* **64**, 354). — Glycinamid oder Glycinamid-carbonat liefert mit Chloracetamid in wäßriger oder wäßrig-alkoholischer Lösung das Hydrochlorid des Iminodiessigsäurediamids (BERGELL, *H.* **97**, 294, 303; **99**, 153). — $C_2H_6ON_2 + HCl$. F: 186—189° (BE., v. WÜ., *H.* **64**, 353).

Aminoessigsäure-allylamid $C_5H_{10}ON_2 = H_2N\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH\cdot CH_2\cdot CH:CH_2$. *B.* Aus Chloressigsäure-allylamid mit konzentriertem wäßrigem Ammoniak (HARRIES, PETERSEN, *B.* **43**, 636). — Öl. $Kp_{0,19}$: 85—91°. D_{20}^{20}: 1,0532; n_D^{20}: 1,4959 (H., P., *B.* **43**, 636, 1758). — Leicht löslich in Wasser, Alkohol, Chloroform, schwer in Essigester, fast unlöslich in Äther. — Zieht aus der Luft CO_2 an unter Bildung eines festen Carbaminats. Nimmt beim Aufbewahren mit Chloroform einen isonitrilähnlichen Geruch an. — Pikrat $C_5H_{10}ON_2 + C_6H_3O_7N_3$. F: 136—138° (H., P., *B.* **43**, 637).

Glycinester des β-Glycylamino-äthylalkohols $C_6H_{13}O_3N_3 = H_2N\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot O\cdot CO\cdot CH_2\cdot NH_2$. *B.* Man schüttelt 1 Mol β-Amino-äthylalkohol in Chloroformlösung mit 2 Mol Chloracetylchlorid unter Zusatz von Bleicarbonat; auf das Reaktionsprodukt läßt man während 4 Tagen konz. Ammoniak einwirken (FRÄNKEL, CORNELIUS, *B.* **51**, 1661). — Gelber Sirup. — Zeigt die Biuretreaktion. Liefert beim Benzoylieren nach SCHOTTEN-BAUMANN ein Dibenzoat (Syst. No. 920).

Glycyl-aminoacetal $C_8H_{18}O_3N_2 = H_2N\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH\cdot CH_2\cdot CH(O\cdot C_2H_5)_2$ *(S. 344).* $Kp_{0,07}$: 107—110° (HARRIES, PETERSEN, *B.* **43**, 638). Leicht löslich in Alkohol, Benzol, weniger löslich in Äther. — Wird durch verd. Salzsäure unter Bildung einer reduzierenden Verbindung gespalten.

Aminoessigsäurenitril, Aminoacetonitril, Glycinnitril $C_2H_4N_2 = H_2N\cdot CH_2\cdot CN$ *(S. 344).* Das Sulfat gibt mit H_2S in NH_3-haltigem Alkohol bei 0° 2.5-Dithio-piperazin und Thioglycylthioglycinamid $H_2N\cdot CH_2\cdot CS\cdot NH\cdot CH_2\cdot CS\cdot NH_2$ (JOHNSON, BURNHAM, *J. biol. Chem.* **9**, 455).

Aminoacethydroxamsäure, Glycinhydroxamsäure, N-Glycyl-hydroxylamin $C_2H_6O_2N_2 = H_2N\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH\cdot OH$ bezw. $H_2N\cdot CH_2\cdot C(:N\cdot OH)\cdot OH$ *(S. 344). B.* Aus Glycinäthylester und Hydroxylamin in Alkohol (LEY, MÄNNCHEN, *B.* **46**, 754; JONES, SNEED, *Am. Soc.* **39**, 673). Reinigung durch Zersetzen des grünen Kupfersalzes mit H_2S (L., M.). — Krystalle (aus verd. Methanol). F: 140° (Zers.) (Jo., SN.). Blättchen mit $3H_2O$ (aus Wasser durch Alkohol gefällt); F: unscharf 107° (L., M.). Löslich in Wasser, schwer löslich in Alkohol, unlöslich in anderen organischen Lösungsmitteln (Jo., SN.; L., M.). $FeCl_3$ gibt Kirschrotfärbung (L., M.). — $Cu(C_2H_5O_2N_2)_2 + 4H_2O$. Blau- und rotviolette, pleochroitische Krystalle. Löslich in heißem Wasser mit violetter, in Natronlauge mit roter Farbe. Verdünnte Säure scheidet aus wäßr. Lösung das grüne Cu-Salz ab (L., M.). — $CuC_2H_4O_2N_2 + 4H_2O$. Amorphes, grünes Salz. In Lösungsmitteln schwer löslich. Löst sich in konz. Ammoniak mit blauer Farbe. Bei Gegenwart von freier Säure löst verd. Ammoniak oder Natronlauge violett; durch überschüssige Natronlauge wird die Lösung rot (L., M.). — $Ni(C_2H_5O_2N_2)_2$. Tiefrote Krystalle (L., M.). — $NaNiH(C_2H_4O_2N_2)_2 + H_2O$. Gelbrote Tafeln (L., M.).

Derivate des Glycins, die durch Veränderung der Aminfunktion (bezw. durch Veränderung der Aminfunktion und der Carboxylfunktion) entstanden sind.

a) Derivate, die durch Kuppelung der Aminogruppe mit Oxyverbindungen entstehen.

Methylaminoessigsäure, Methylglycin, Sarkosin $C_3H_7O_2N = CH_3\cdot NH\cdot CH_2\cdot CO_2H$ *(S. 345). V.* In Organen von Echinodermen (KOSSEL, EDLBACHER, *H.* **94**, 275). — *B.* Das Nitril entsteht aus Glykolsäurenitril und wäßr. Methylaminlösung (ESCHWEILER, *A.* **279**, 41) bezw. aus Formaldehyd, KCN und salzsaurem Methylamin in Wasser; das Nitril wird durch konz. Salzsäure verseift (HEIMROD, *B.* **47**, 347). Entsteht beim Kochen von Glycin mit Formaldehyd in salzsaurer Lösung bei Gegenwart von Zinn, neben Dimethylaminoessigsäure (LÖB, *Bio. Z.* **51**, 123). Bei der Hydrolyse von Benzylsulfonylsarkosin (JOHNSON, AMBLER, *Am. Soc.* **36**, 385) oder von p-Toluolsulfonylsarkosin (E. FISCHER, BERGMANN, *A.* **398**, 118) mit konz. Salzsäure im geschlossenen Rohr. Entsteht bei Einw. von siedendem Barytwasser auf Methylkreatinin (KUNZE, *Ar.* **248**, 585) oder Äthylkreatinin (HENZERLING, *Ar.* **248**,

606). Bei langandauernder Fäulnis von Kreatinin (ACKERMANN, *Z. Biol.* **63**, 78). — *Darst.* Man löst 67,5 g Methylaminhydrochlorid in 120 cm^3 37%iger Formaldehydlösung, versetzt mit einer konzentrierten wäßrigen Lösung von 65 g KCN, wobei man die Temperatur nicht über 70° steigen läßt, und äthert aus; nach Verjagen des Äthers wird das Nitril durch 12-stdg. Kochen mit einer Lösung von 125 g $Ba(OH)_2 + 8H_2O$ in 400 cm^3 Wasser verseift; nach dem Erkalten leitet man CO_2 ein und dampft das Filtrat vom $BaCO_3$ zum Sirup ein; man nimmt in wenig kochendem, absolutem Alkohol auf und stellt die Lösung 24 Stdn. in den Eisschrank; Ausbeute: 25% der Theorie (BAUMANN, *J. biol. Chem.* **21**, 563). — Sarkosin bildet bei ca. 9-stdg. Erhitzen seiner konzentrierten wäßrigen Lösung mit der 4—5-fachen Gewichtsmenge Glycerin auf 170° 1.4-Dimethyl-2.5-dioxo-piperazin („Sarkosinanhydrid") (MAILLARD, *C. r.* **153**, 1080; *A. ch.* [9] **3**, 58). Reagiert mit Glucose in wäßr. Lösung bei 100° unter Bildung von „Melanoidinen" (MAILLARD, *C. r.* **154**, 66; *A. ch.* [9] **5**, 301). — Sarkosin verhält sich bei der Titration nach SÖRENSEN wie eine einbasische Säure (CLEMENTI, *R. A. L.* [5] **24** I, 352).

Verbindungen des Sarkosins mit Basen, Säuren und Salzen. $Cu(C_3H_6O_2N)_2 + 2H_2O$. Optisches Verhalten der Lösungen: LEY, HEGGE, *B.* **48**, 75. — $2C_3H_7O_2N + HBr$. *B.* Beim Eindunsten einer Lösung von 1 Mol Sarkosinhydrobromid und 1—1,5 Mol Sarkosin (PFEIFFER, WITTKA, *B.* **48**, 1306). Hygroskopische Nadeln (aus wenig Wasser). — $C_3H_7O_2N + NaI + H_2O$. Rhombenförmige, hygroskopische Platten (PF., W., *B.* **48**, 1304). — $4C_3H_7O_2N + KBr + 4H_2O$. Seidenglänzende, hygroskopische Nadeln (PF., W., *B.* **48**, 1304). — $4C_3H_7O_2N + KI + 4H_2O$. Verfilzte Nadeln (PF., W., *B.* **48**, 1305). — $4C_3H_7O_2N + RbBr + 4H_2O$. Seidenglänzende Nadeln (PF., W., *B.* **48**, 1305). — $2C_3H_7O_2N + MgCl_2 + 2H_2O$. Blättchen (PF., W., *B.* **48**, 1303). — $3C_3H_7O_2N + CaCl_2$. Tafelförmige Krystalle (PF., W., *B.* **48**, 1301). — $C_3H_7O_2N + CaCl_2 + 4H_2O$. Glänzende Nadeln (PF., W., *B.* **48**, 1301). — $C_3H_7O_2N + SrCl_2 + 4H_2O$. Asbestartige Nadeln (PF., W., *B.* **48**, 1302). — $C_3H_7O_2N + BaCl_2 + 4H_2O$. Nadeln (PF., W., *B.* **48**, 1302). — $C_3H_7O_2N + BaBr_2 + 4H_2O$. Glänzende Nadeln. Leicht löslich in Wasser, unlöslich in absol. Alkohol (PF., W. *B.* **48**, 1303). — $2C_3H_7O_2N + 2HCl + PtCl_4 + 2H_2O$. Die wasserfreie Verbindung schmilzt bei 193—194° unter Zersetzung (KUNZE, *Ar.* **248**, 586).

Verbindung von Sarkosin mit Guanidin $C_3H_7O_2N + CH_5N_3 + HCl$. Spaltet mit Bromlauge 2 Atome Stickstoff ab (v. CORDIER, *M.* **35**, 12).

Methylaminoessigsäureäthylester, Sarkosinäthylester $C_5H_{11}O_2N = CH_3\cdot NH\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ *(S. 346)*. Gibt mit CS_2 in wasserfreiem Äther N-Methyl-N-dithiocarboxy-amino-essigsäureäthylester $C_2H_5\cdot O_2C\cdot CH_2\cdot N(CH_3)\cdot CS_2H$ (FOURNEAU, *Bl.* [4] **9**, 533; POULENC FRÈRES, FOURNEAU, D. R. P. 235356; *C.* **1911** II, 170; *Frdl.* **10**, 1285). — $C_5H_{11}O_2N + HCl$. *B.* Durch Einleiten von HCl in die absolut-alkoholische Suspension von Sarkosin bis zur vollkommenen Lösung, 1-stdg. Erhitzen der Lösung und Fällen mit trocknem Äther (BORNWATER, *R.* **36**, 251). — Nadeln.

Dimethylaminoessigsäure, Dimethylglycin $C_4H_9O_2N = (CH_3)_2N\cdot CH_2\cdot CO_2H$ *(S. 346)*. *B.* Beim Kochen von Glycin mit Formaldehyd in salzsaurer Lösung bei Gegenwart von Zinn, neben Sarkosin (LÖB, *Bio. Z.* **51**, 123). — $C_4H_9O_2N + HCl$. Krystalle (aus absol. Alkohol). F: 183—184° (L.).

Trichlor-tert.-butylester $C_8H_{14}O_2NCl_3 = (CH_3)_2N\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot C(CH_3)_2\cdot CCl_3$. *B.* Bei 5-stdg. Erwärmen von Chloressigsäure-[trichlor-tert.-butyl]-ester mit 27%iger wäßr. Dimethylaminlösung auf 100—110° (WOLFFENSTEIN, LOEWY, BACHSTEZ, *B.* **48**, 2042; Wo., D. R. P. 289426; *C.* **1916** I, 197; *Frdl.* **12**, 697). — Narkotische Wirkung: LOE., Wo., *Ar. Pth.* **79**, 327; Wo., LOE., B., *B.* **48**, 2038. — Hydrochlorid. Plättchen. F: 220°; sehr leicht löslich in Wasser (Wo., LOE., B.).

Dimethylaminoessigsäure-hydroxymethylat, Ammoniumbase des gewöhnlichen Betains $C_5H_{13}O_3N = (CH_3)_3N(OH)\cdot CH_2\cdot CO_2H$ *(S. 346)*.

Vorkommen von Betain. Im Champignon (KUTSCHER, *C.* **1911** I, 497). Im Fliegenpilz (KÜNG, *H.* **91**, 250). Im Reisschliff (DRUMMOND, FUNK, *Biochem. J.* **8**, 604). Im Hafergries (TRIER, *H.* **85**, 376). In Bambusschößlingen (TOTANI, *H.* **70**, 388). Im Hopfen (CHAPMAN, *Soc.* **105**, 1900). In Chenopodiaceen (STANĚK, DOMIN, *C.* **1910** I, 1032). In unreifen Samenhülsen von Vicia sativa (SCHULZE, TRIER, *H.* **76**, 263). In der Wurzel von Ferula Sumbul (HEYL, HART, *Am. Soc.* **38**, 437). In den Beeren von Lycium chinense (FURUYA, *C.* **1913** I, 1823). In grünen Tabakblättern (DELEANO, TRIER, *H.* **79**, 243). In der Wurzel von Brauneria angustifolia (HEYL, HART, *Am. Soc.* **37**, 1774). In Helianthus-Arten (BUSCHMANN, *Ar.* **249**, 3; E. SCHULZE, *H.* **65**, 293; E. SCH., TRIER, *H.* **76**, 261). Über die Verteilung des Betains in Pflanzenorganen vgl.: STANĚK, *H.* **72**, 402; **75**, 262; *C.* **1913** I, 2047; **1916** I, 1157; vgl. auch F. CZAPEK, Biochemie der Pflanzen, 2. Aufl., Bd. I [Jena 1913], S. 768, 776; Bd. III [1921], S. 796. — Im Muskelfleisch verschiedener Muschel-Arten (SUZUKI, *C.* **1913** I, 1042; JANSEN, *H.* **85**, 232; WILSON, *J. biol. Chem.* **18**, 17). In Muskeln und Speicheldrüsen der Octopoden (HENZE, *H.* **70**, 253). Im wäßr. Extrakt von Flußkrebsen (KUTSCHER, *Z. Biol.*

64, 244). In den Muskeln des Neunauges (Wi., *J. biol. Chem.* **18**, 17). Im Kabeljau (Yoshimura, Kanai, *H.* **88**, 348).

Bildung und Darstellung. {Aus Trimethylamin und Chloressigsäure .... Koeppen, *B.* **38**, 167}; vgl. AGFA, D.R.P. 269701; *C.* **1914** I, 592; *Frdl.* **11**, 120). Das Sulfat des Betains entsteht aus Glycin, Dimethylsulfat und KOH (Novák, *B.* **45**, 838). Das Hydrochlorid erhält man beim Erhitzen von salzsaurem Aminoessigsäure-methylester mit Methanol auf 155—165°; Ausbeute 70—80% der Theorie (AGFA, D.R.P. 269751; *C.* **1914** I, 717; *Frdl.* **11**, 119). Man leitet in die Lösung des Dimethylaminoessigsäure-methylesters bezw. des nicht isolierten Einwirkungsprodukts von Dimethylamin auf Chloressigsäuremethylester in Benzol Methylchlorid, erhitzt im geschlossenen Gefäß auf ca. 90° und verseift den ausgeschiedenen Betainester mit verd. Salzsäure im geschlossenen Gefäß bei 100—150° (AGFA, D.R.P. 269338; *C.* **1914** I, 508; *Frdl.* **11**, 121). Entsteht aus Glucosaminsäure und Dimethylsulfat in Gegenwart von $Ba(OH)_2$ (Pringsheim, *B.* **48**, 1158). — Gewinnung aus Melasseschlempe: durch Ausfällen der Alkalisalze und der Glutaminsäure sowie der Huminsubstanzen durch Sättigen mit HCl und Behandeln des Muttersirups mit Alkohol (Stoltzenberg, *B.* **45**, 2248; D.R.P. 243332; *C.* **1912** I, 696; *Frdl.* **10**, 108; *C.* **1914** I, 22; *B.* **46**, 557; vgl. Ehrlich, *B.* **45**, 2409); durch Eindampfen mit dem gleichen Volumen konz. Salzsäure oder Behandeln entwässerter Melasseschlempe mit konz. Salzsäure unterhalb 60° (Urban, *C.* **1913** I, 1816; AGFA, D.R.P. 276489, 281056; *C.* **1914** II, 446; **1915** I, 104; *Frdl.* **12**, 98, 99); durch Isolierung als Phosphat aus dem Sirup, der nach Entfernung der Glutaminsäure mit H_3PO_4 verbleibt (Andrlík, *C.* **1915** II, 265); durch Abscheidung in Form von eisencyanwasserstoffsauren Salzen (Roeder, *B.* **46**, 3725).

Eigenschaften. Betain schmeckt süß mit bitterem Nachgeschmack (Stoltzenberg, *H.* **92**, 446). Das wasserfreie Betain bildet rhombisch-prismatische, das krystallwasserhaltige rhombisch-bipyramidale Krystalle (Sto.). Bei 19,3° lösen 100 g Wasser 157,1 g wasserfreies Betain; bei 21,1° lösen 100 g Methanol 54,36 g; bei 18,3° lösen 100 g Alkohol 8,59 g. Löslichkeit bei anderen Temperaturen: Sto., *H.* **92**, 462. Lösungswärme in Wasser: Sto.

Die Zersetzung von Betain durch Ätzkali bei 200—220° liefert Trimethylamin, CO_2 und eine Verbindung $C_4H_9O_2N$ (S. 471); bei 500—540° entstehen NH_3, Mono-, Di- und Trimethylamin sowie Methan, Wasserstoff, CO und CO_2 (Albers, *Ch. Z.* **37**, 1533, 1545). Die Einw. von Stickoxyden auf Betain ergibt je nach den Bedingungen verschiedene additionelle Verbindungen (s. u.) (Stoltzenberg, *H.* **92**, 487). Beim Erwärmen von Betain mit festem Natriumtellurit und Natriumformiat bis zum Schmelzen entsteht Dimethyltellurid (Riesser, *H.* **86**, 440).

Betain wird durch niedere Organismen aus Komposterde unter Bildung von NH_3, CO_2 und Ameisensäure gespalten; intermediär entsteht Methanol (Koch, Oelsner, *Bio. Z.* **94**, 139). Wird in wäßrig-alkoholischer Lösung durch Willia anomala Hansen zu Glykolsäure abgebaut (Ehrlich, Lange, *B.* **46**, 2747). Liefert bei der Fäulnis kleine Mengen von Trimethylamin (Kohlrausch, *Z. Biol.* **57**, 287; Ackermann, *Z. Biol.* **64**, 49). Über den Abbau des Betains zu Trimethylamin im tierischen Organismus vgl. Kohlrausch, *Z. Biol.* **57**, 275, 298. Betain-Injektion bewirkt beim Kaninchen vermehrte Kreatinin- und Ameisensäureausscheidung und Erhöhung des Kreatingehaltes der Muskeln (Riesser, *H.* **86**, 439, 447, 452; **90**, 223) — Verwendung: Ullmann, Enz. d. techn. Chemie, Bd. II [1928], S. 302.

{Isolierung aus pflanzlichen Stoffen ... Staněk, *H.* **48**, 334; *C.* **1907** I, 1078}; vgl. St., *C.* **1913** I, 2047.

Additionelle Verbindungen und Salze. $C_5H_{11}O_2N + H_2O_2$. Monokline Krystalle, die an der Luft rasch verwittern (Stoltzenberg, *H.* **92**, 464). — $C_5H_{11}O_2N + HF$. Krystalle (Sto., *H.* **92**, 467). — $C_5H_{11}O_2N + 2HF$. Zerfließliche Krystalle (Sto., *H.* **92**, 467). — $2C_5H_{11}O_2N + HCl + H_2O$. Monokline Krystalle. Das wasserfreie Salz schmilzt bei 250° (Sto., *H.* **92**, 471). 100 g Wasser von 1,7° lösen 58,4 g. — $C_5H_{11}O_2N + HCl$. Löslichkeit in Wasser zwischen —5° und +95°: Sto., *B.* **45**, 2249. Ist in konz. Salzsäure etwas leichter löslich als in reinem Wasser. — $2C_5H_{11}O_2N + HCl + H_2O_2$. Krystalle (Sto., *H.* **92**, 470). — $2C_5H_{11}O_2N + HBr$. Krystallmehl. F: 262°; 100 g Wasser von 0° lösen 80 g (Sto., *H.* **92**, 473). — $C_5H_{11}O_2N + HBr$. Monokline Krystalle. F: 233° (Zers.). Löslichkeit in Wasser zwischen —5° und 95°: Sto., *H.* **92**, 471. — $2C_5H_{11}O_2N + HI$. Monokline Krystalle. F: 242° (Zers.); Löslichkeit in Wasser: Sto., *H.* **92**, 475. — $C_5H_{11}O_2N + HI$. Monokline Krystalle. F: 200° (Zers.); Löslichkeit in Wasser: Sto., *H.* **92**, 474. — Betainperjodid. Vgl. Staněk, *C.* **1912** II, 704. — $C_5H_{11}O_2N + HClO_3$. Monokline Krystalle. F: 115° (Sto., *H.* **92**, 490). Leicht löslich in Wasser. Explosiv. — $C_5H_{11}O_2N + HClO_4$. Platten. 100 cm^3 Wasser lösen bei 19° 17,73 g (Hofmann, Roth, Höbold, Metzler, *B.* **43**, 2627). — $2C_5H_{11}O_2N + H_2SO_4$. Rhombische Krystalle. F: 180°; 100 g Wasser von —1° lösen 155,8 g (Sto., *H.* **92**, 486). — $C_5H_{11}O_2N + H_2SO_4 + H_2O$. Monokline Krystalle. F: ca. 80°; 100 g Wasser lösen bei 0° 85,2 g, bei 63° 329,0 g (Sto., *H.* **92**, 485). — $C_5H_{11}O_2N + H_2Cr_2O_7$. Rote Krystalle. F: 226° bis 227° (Zers.) (Sto., *H.* **92**, 490). — $C_5H_{11}O_2N + HMnO_4$. Violettrote, rhombische Krystalle. Verpufft heftig beim Erwärmen auf ca. 120°; Löslichkeit in Wasser: Sto., *H.* **92**, 491. —

$2C_5H_{11}O_2N + HNO_2 + H_2O$. *B.* Durch Einleiten von Stickoxyden in methylalkoholische Betainlösung (STO., *H.* **92**, 488). Weißer Niederschlag. F: 220; leicht löslich in Wasser, löslich in Alkohol, sehr wenig löslich in Äther. — $C_5H_{11}O_2N + HNO_2 + H_2O$. *B.* Durch Einleiten von Stickoxyden in die wäßr. Lösung von Betain (STO., *H.* **92**, 488). Rhombische Krystalle. F: 128° (STO.). — $2C_5H_{11}O_2N + HNO_3$. Etwas hygroskopische Prismen (aus heißem Alkohol). Zersetzt sich bei 220—221° (unkorr.); leicht löslich in Wasser und Methanol (SUZUKI, *C.* **1913** I, 1042). — $C_5H_{11}O_2N + HNO_3$. Rhombische Krystalle (STO., *H.* **92**, 489). F: 120° (SU.), 124° (STO.). Leicht löslich in Wasser (STO.). — $C_5H_{11}O_2N + H_3PO_4$. Monokline Krystalle. F: 199°; Löslichkeit in Wasser: STO., *H.* **92**, 482.

$C_5H_{11}O_2N + KBr + 2H_2O$. Tafelförmige Krystalle, die bei schwachem Erhitzen verwittern; sintert bei 90—93°, F: ca. 110° (PFEIFFER, v. MODELSKI, *H.* **85**, 31). Sehr leicht löslich in Wasser, löslich in kaltem absol. Alkohol, unlöslich in Äther. Gibt beim Erwärmen mit absol. Alkohol einen Niederschlag von KBr. — $2C_5H_{11}O_2N + KI + 2H_2O$. Tafeln. Sintert bei 138°, F: ca. 148° (PF., v. MO.). Sehr leicht löslich in Wasser, löslich in absol. Alkohol, fast unlöslich in Äther. — $C_5H_{11}O_2N + KI + 2H_2O$. Tafeln. Sintert unter 100°, gibt bei ca. 115° eine trübe, bei ca. 140° eine fast klare Schmelze (PF., v. MO.). Sehr leicht löslich in Wasser, löslich in absol. Alkohol, fast unlöslich in Äther. — $C_5H_{11}O_2N + CuCl_2 + 3H_2O$. Glänzende Nädelchen. Schmilzt bei ca. 183° zu einer undurchsichtigen Flüssigkeit (PF., v. MO., *B.* **48**, 1300). Unlöslich in absol. Alkohol. Gibt über P_2O_5 bei 100° kein Wasser ab. — $C_5H_{11}O_2N + AuCl_3$. Gelblicher Niederschlag. F: 172,5°; schwer löslich in Wasser (STOLTZENBERG, *H.* **92**, 478). — $2C_5H_{11}O_2N + HCl + AuCl_3 + H_2O$. Hellgelbe, reguläre Krystalle. F: 169° (Zers.); Löslichkeit in Wasser: STO. — $C_5H_{11}O_2N + HCl + AuCl_3$. Löslichkeit der rhombischen Form in Wasser: STO. — $5C_5H_{11}O_2N + 4HBr + 4AuBr_3$. Dunkelroter Niederschlag. F: 185° (STO., *H.* **92**, 479). — $C_5H_{11}O_2N + HBr + AuBr_3$. Schwarzbraune Blättchen. F: 260° (STO., *H.* **92**, 480). — $C_5H_{11}O_2N + BaCl_2 + 4H_2O$. Nadeln. Spaltet beim Erhitzen Trimethylamin ab, ohne zu schmelzen (PF., v. MO., *H.* **85**, 33). Sehr leicht löslich in Wasser, sehr wenig in kaltem absolutem Alkohol. — $2C_5H_{11}O_2N + BaBr_2 + 6H_2O$. Hygroskopische Blättchen. Sehr leicht löslich in Wasser; zersetzt sich in der Wärme; verliert über P_2O_5 2,5 Mol H_2O (PF., WITTKA, *B.* **48**, 1299). — $C_5H_{11}O_2N + BaBr_2 + 4H_2O$. Nadeln. Spaltet beim Erhitzen Trimethylamin ab, ohne zu schmelzen (PF., v. MO., *H.* **85**, 34). Sehr leicht löslich in Wasser, unlöslich in Äther. — $C_5H_{11}O_2N + HCl + 6HgCl_2$. Krystalle (aus Wasser). F: 246—250° (BEBESCHIN, *H.* **72**, 384). — $3C_5H_{11}O_2N + H_3PO_4 + 12WO_3$. Prismen (aus Wasser oder verd. Alkohol). Löslichkeit in Wasser, Alkohol, reinem und wäßr. Aceton: DRUMMOND, *Biochem. J.* **12**, 18, 22. — $4C_5H_{11}O_2N + H_4[Fe(CN)_6] + 2H_2O$. Hellgrüne Krystalle (aus Wasser) (ROEDER, *B.* **46**, 3725). — $3C_5H_{11}O_2N + H_3[Fe(CN)_6] + 2H_2O$. Gelbe Krystalle (aus Wasser) (ROE.). — $2C_5H_{11}O_2N + 2HCl + PtCl_4 + 3H_2O$. Monokline orangefarbene Krystalle, die leicht verwittern. Die wasserfreie Verbindung schmilzt bei 255—260° unter Zersetzung (STOLTZENBERG, *H.* **92**, 481). — $2C_5H_{11}O_2N + 2HCl + PtCl_4 + 4H_2O$. Reguläre orangefarbene Krystalle. F: 254,5° (Zers.) (STO.). Zersetzt sich bei 237—238° (unkorr.) (SUZUKI, *Journ. Agric. Tokyo* **5**, 23). — $5C_5H_{11}O_2N + 8HCl + 4PtCl_4$. Reguläre, orangefarbene Krystalle. F: 246° (Zers.) (STO.). — $C_5H_{11}O_2N + PtCl_4 + 3H_2O$. Reguläre Krystalle. F: 209° (Zers.); unlöslich in Alkohol, sehr leicht löslich in Wasser (STO.). — $2C_5H_{11}O_2N + 2HBr + PtBr_4 + 2H_2O$. Dunkelrote Plättchen (aus Wasser). Zersetzt sich bei ca. 240°; ziemlich löslich in Wasser (WEINHAGEN, *H.* **105**, 252).

Pikrat $C_5H_{11}O_2N + C_6H_3O_7N_3$. Hellgelbe Prismen (aus heißem Wasser). F: 180—181° (unkorr.) (SUZUKI, *C.* **1913** I, 1043; TOTANI, *H.* **70**, 390; HENZE, *H.* **70**, 254); F: 183° (BEBESCHIN, *H.* **72**, 385).

Umwandlungsprodukt des Betains von unbekannter Konstitution.

Verbindung $C_4H_9O_2N$. *B.* Findet sich im Rückstand der Destillation von Betain mit Ätzkali bei 200—220° (ALBERS, *Ch. Z.* **37**, 1533). — $C_4H_9O_2N + HCl$. Krystalle (aus Alkohol). F: 187—189°. — $3C_4H_9O_2N + 3HCl + PtCl_4$. Gelbe Krystallmasse. F: 120—121° (Zers.).

Anhydrid des Dimethylaminoessigsäure-hydroxymethylats, Dimethylaminoessigsäure-methylbetain, Betain $C_5H_{11}O_2N = \begin{matrix}(CH_3)_3N—CH_2\\ | \quad\quad |\\ O—CO\end{matrix}$ s. in vorstehendem Artikel.

Dimethylaminoessigsäure-methylester-hydroxymethylat $C_6H_{15}O_3N = (CH_3)_3N(OH)\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot CH_3$ *(S. 348)*. *B.* Das Sulfat entsteht neben Betainsulfat aus Glykokoll und Dimethylsulfat in Gegenwart von KOH (NOVÁK, *B.* **45**, 838). — $C_6H_{14}O_2N\cdot Br$. F: 179—181°; leicht löslich in Wasser, Alkohol und Eisessig; unlöslich in Benzol und Ligroin (AGFA,

D.R.P. 292545; *C.* **1916** II, 207; *Frdl.* **13**, 815). — $C_6H_{14}O_2N\cdot I$. F: 153,5—154,5° (AGFA, D.R.P. 292545; *C.* **1916** II, 207; *Frdl.* **13**, 815). — $2C_6H_{14}O_2N\cdot Cl + PtCl_4$. Blaßgelbe Nadeln (aus 90%igem Alkohol). Sehr leicht löslich in Wasser, schwer in heißem Alkohol (N.).

Dimethylaminoessigsäure-amid-hydroxymethylat $C_5H_{14}O_2N_2 = (CH_3)_3N(OH)\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Das Bromid bildet sich aus Dimethylaminoessigsäuremethylester-brommethylat und starkem alkoh. Ammoniak bei Zimmertemperatur (AGFA, D.R.P. 292545; *C.* **1916** II, 207; *Frdl.* **13**, 815). — $C_5H_{13}ON_2\cdot Br$. Nadeln (aus Alkohol). F: 202—203°. Sehr leicht löslich in Wasser, Alkohol und siedendem Eisessig; unlöslich in Äther, Petroläther, Chloroform, Ligroin und Aceton. — $C_5H_{13}ON_2\cdot I$. Krystalle. F: 191°. Sehr leicht löslich in Wasser, siedendem Alkohol und Eisessig, unlöslich in Äther, Ligroin und Benzol.

Dimethylaminoessigsäure-[β-oxy-äthylamid]-hydroxymethylat $C_7H_{18}O_3N_2 = (CH_3)_3N(OH)\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot OH$. *B.* Das Jodid bildet sich aus Jodessigsäure-[β-oxy-äthyl-amid] und Trimethylamin in Alkohol (JACOBS, HEIDELBERGER, *J. biol. Chem.* **21**, 408). — $C_7H_{17}O_2N_2\cdot I$. F: 138—139° (korr.); leicht löslich in Wasser und heißem Alkohol.

Dimethylaminoessigsäure-nitril-hydroxymethylat, Trimethyl-cyanmethyl-ammoniumhydroxyd $C_5H_{12}ON_2 = (CH_3)_3N(OH)\cdot CH_2\cdot CN$ *(S. 349). B.* Das Jodid bildet sich aus Jodacetonitril und Trimethylamin (v. BRAUN, DEUTSCH, SCHMATLOCH, *B.* **45**, 1262). — $C_5H_{11}N_2\cdot I$. Krystalle (aus Alkohol). F: 196°; schwer löslich in Alkohol.

Diäthylaminoessigsäure, Diäthylglycin $C_6H_{13}O_2N = (C_2H_5)_2N\cdot CH_2\cdot CO_2H$ *(S. 350). B.* Neben anderen Produkten aus Glykokoll, Diäthylsulfat und KOH (NOVÁK, *B.* **45**, 839). — Ist mit Wasserdampf flüchtig. — $Cu(C_6H_{12}O_2N)_2 + 2H_2O$. Ultramarinblaue Nadeln (aus Wasser).

Äthylester $C_8H_{17}O_2N = (C_2H_5)_2N\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ *(S. 350). B.* Das Sulfat entsteht aus Glykokoll, Diäthylsulfat und KOH, neben anderen Produkten (NOVÁK, *B.* **45**, 839). — $2C_8H_{17}O_2N + 2HCl + PtCl_4$. Tafeln. F: 140—142° (korr.).

Trichlor-tert.-butylester $C_{10}H_{18}O_2NCl_3 = (C_2H_5)_2N\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot C(CH_3)_2\cdot CCl_3$. *B.* Durch Erwärmen von Chloressigsäure-[trichlor-tert.-butyl]-ester mit Diäthylamin (WOLFFENSTEIN, LOEWY, BACHSTEZ, *B.* **48**, 2041; Wo., D.R.P. 289426; *C.* **1916** I, 197; *Frdl.* **12**, 697). — Öl. Kp_{20}: 142—145°. — Narkotische Wirkung: L., Wo., *Ar. Pth.* **79**, 323; W., L., B., *B.* **48**, 2038. — $C_{10}H_{18}O_2NCl_3 + HCl$. Krystalle. F: 167—168°. Sehr leicht löslich in Wasser. — Chloroplatinat. Plättchen. F: 212° (Wo.).

Diäthylaminoessigsäure-diäthylamid $C_{10}H_{22}ON_2 = (C_2H_5)_2N\cdot CH_2\cdot CO\cdot N(C_2H_5)_2$. *B.* Durch Einw. von Diäthylamin auf O-Chloracetyl-salicylsäuremethylester oder auf Jodessigsäure-diäthylamid (durch Umsetzen von Chloracetylchlorid mit Diäthylamin und Behandeln des Reaktionsproduktes mit NaI) (HAHN, LOOS, *B.* **51**, 1441). — Stark basisches Öl. Kp_{25}: 134—136°. — Pikrat. Wasserhaltige Krystalle (aus Alkohol). F: 133°.

Diäthylaminoessigsäure-hydroxyäthylat, Ammoniumbase des Triäthylbetains $C_8H_{19}O_3N = (C_2H_5)_3N(OH)\cdot CH_2\cdot CO_2H$ *(S. 351). B.* Das Sulfat entsteht neben anderen Produkten aus Glykokoll, Diäthylsulfat und KOH (NOVÁK, *B.* **45**, 839). — $2C_8H_{18}O_2N\cdot Cl + PtCl_4 + 2H_2O$. Orangegelbe Blättchen (aus heißem Alkohol). F: 217—218,5° (Zers.).

Diäthylaminoessigsäure-amid-hydroxyäthylat $C_8H_{20}O_2N_2 = (C_2H_5)_3N(OH)\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Das Bromid entsteht durch Erhitzen von Diäthylglycinamid mit Äthylbromid im Autoklaven auf 50—100° (AGFA, D. R. P. 292545; *C.* **1916** II, 207; *Frdl.* **13**, 815). — $C_8H_{19}ON_2\cdot Br$. Krystalle. F: 142—143°. Leicht löslich in Wasser, Alkohol und Essigester, unlöslich in Benzol, Äther, Ligroin und Xylol. — $C_8H_{19}ON_2\cdot I$. Nadeln. F: 150,5—152,5°. Sehr leicht löslich in Wasser, heißem Alkohol und Eisessig, schwer in Aceton, unlöslich in Äther, Benzol und Ligroin.

Allylaminoessigsäure, Allylglycin $C_5H_9O_2N = CH_2:CH\cdot CH_2\cdot NH\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Durch Umsetzen von Allylamin mit Chloracetamid und Behandeln des Reaktionsproduktes mit Barytwasser (GLUUD, *C.* **1914** I, 429). Aus dem Äthylester mit methylalkoholischem $Ba(OH)_2$ (ALPERN, WEIZMANN, *Soc.* **99**, 87). — Krystallpulver (aus Methanol). F: 158—159° (A., W.). — $Cu(C_5H_8O_2N)_2$. Violettblaue Tafeln (aus Wasser) (GL.).

Äthylester $C_7H_{13}O_2N = CH_2:CH\cdot CH_2\cdot NH\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Durch Zufügen von Allylamin zur äther. Lösung von Bromessigester bei 0° (ALPERN, WEIZMANN, *Soc.* **99**, 86). — Flüssigkeit. Kp_{15}: 75—78°.

Methylallylaminoessigsäure-hydroxymethylat $C_7H_{15}O_3N = CH_2:CH\cdot CH_2\cdot N(OH)(CH_3)_2\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Das Anhydrid („Allylbetain") entsteht bei der Umsetzung des Jodids des Methylesters mit Ag_2O (v. BRAUN, E. MÜLLER, *B.* **50**, 291). Physiologische

Wirkung: v. Br., Mü., *B.* **50**, 292. — **Chloraurat.** Gelbe Blättchen. F: 146°. Leicht löslich in heißem Wasser. — **Chloroplatinat.** Gelbrotes Krystallpulver. F: 174—175°.

Anhydrid, Methylallylaminoessigsäure-methylbetain $C_7H_{13}O_2N$ = $CH_2:CH\cdot CH_2\cdot(CH_3)_2N$—$CH_2$ (O—CO ring). *B.* s. in vorstehendem Artikel. F: 66°; sehr leicht löslich in Alkohol, unlöslich in Äther (v. Br., Mü.). Sehr hygroskopisch.

Methylester $C_8H_{17}O_3N = CH_2:CH\cdot CH_2\cdot N(OH)(CH_3)_2\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Das Jodid bildet sich aus Dimethylaminoessigsäure-methylester und Allyljodid in Äther (v. Braun, Müller, *B.* **50**, 291). — $C_8H_{16}O_2N\cdot I$. Krystalle (aus Alkohol). F: 83°.

b) Derivate, die durch Kuppelung der Aminogruppe mit Oxoverbindungen entstehen.

Oxymethyl-aminoessigsäure, Oxymethyl-glycin $C_3H_7O_3N = HO\cdot CH_2\cdot NH\cdot CH_2\cdot CO_2H$. Über angebliche Oxymethyl-glycin-Salze[1]) vgl. Krause, *B.* **51**, 149, 1567; **52**, 1215; *H.* **139**, 216.

Methylen-bis-aminoessigsäure, Methylendiglykokoll, Methylendiglycin $C_5H_{10}O_4N_2 = CH_2(NH\cdot CH_2\cdot CO_2H)_2$. *B.* Beim Kochen von Glykokoll mit Formaldehyd in salzsaurer Lösung (Löb, *Bio. Z.* **51**, 122). — Plättchen. F: 199° (Zers.). — $C_5H_{10}O_4N_2 + 2HCl$. Krystalle (aus Alkohol). F: 165°. Leicht löslich in warmem absolutem Alkohol.

Methylenaminoessigsäure, Methylenglykokoll, Methylenglycin $C_3H_5O_2N = CH_2:N\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Entsteht in sehr unreiner Form bei der Einw. von 40%igem Formaldehyd auf Glycin in wäßr. Lösung (Franzen, Fellmer, *J. pr.* [2] **95**, 302). — $Cu(C_3H_4O_2N)_2 + 2H_2O$. Blauviolettes Pulver. Sehr leicht löslich in Wasser. — $Ca(C_3H_4O_2N)_2 + 4H_2O$. Farbloses Pulver. Sehr leicht löslich in Wasser. — $Ba(C_3H_4O_2N)_2 + 4H_2O$. Farblose Krystalle. Leicht löslich in Wasser. — Hierher gehören vermutlich auch die als Salze des Oxymethylglycins beschriebenen Verbindungen (vgl. hierzu Krause, *B.* **51**, 149, 1567; **52**, 1215; *H.* **139**, 216; Bergmann, Jacobsohn, Schotte, *H.* **131**, 21; B., Ensslin, *H.* **145**, 194).

Dimolekulares Methylenaminoacetonitril $C_6H_8N_4 = (CH_2:N\cdot CH_2\cdot CN)_2$ s. Ergw. Bd. II, S. 37.

Propyliden-bis-aminoessigsäure $C_7H_{14}O_4N_2 = CH_3\cdot CH_2\cdot CH(NH\cdot CH_2\cdot CO_2H)_2$. *B.* Man löst Propionaldehyd und Glykokollester in Äther, fügt langsam Natrium hinzu und behandelt das Reaktionsprodukt mit Salzsäure (Rosenmund, Dornsaft, *B.* **52**, 1748). — Mikroskopische Nadeln (aus Wasser). Wird bei 220° gelb und zersetzt sich gegen 250° unter Gasentwicklung. Sehr wenig löslich in heißem Wasser, löslich in Alkalien und Säuren.

[β-Nitro-β-formyl-äthyliden]-aminoessigsäure-äthylester $C_7H_{10}O_5N_2 = OHC\cdot CH(NO_2)\cdot CH:N\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Durch gelindes Erwärmen von Natrium-nitromalondialdehyd mit Glycinäthylester-hydrochlorid in 60—70%igem Alkohol (Hale, Hoyt, *Am. Soc.* **37**, 2545). — Gelbliche Prismen (aus Alkohol oder Wasser). F: 104°. Leicht löslich in Aceton, Chloroform, Eisessig, Essigester, schwer in Alkohol, Äther, Wasser und Benzol, unlöslich in Ligroin. — Gibt die Liebermannsche Nitrosoreaktion (Hale, Honan, *Am. Soc.* **41**, 774). Liefert mit Alkali in alkoh. Lösung 4-Nitro-pyrrol-carbonsäure-(2)-äthylester (Hale, Hoyt).

c) Derivate, die durch Kuppelung der Aminogruppe mit Monocarbonsäuren oder Polycarbonsäuren entstehen.

Acetylaminoessigsäure, Acetylglycin, Acetursäure $C_4H_7O_3N = CH_3\cdot CO\cdot NH\cdot CH_2\cdot CO_2H$ *(S. 354)*. Acetursäure gibt mit NH_4SCN, Essigsäureanhydrid und wenig Eisessig 1-Acetyl-2-thio-hydantoin (Johnson, Nicolet, *Am. Soc.* **33**, 1976; *Am.* **49**, 69). — $Cu(C_4H_6O_3N)_2 + 4H_2O$. Absorptionsspektrum wäßr. Lösungen: Ley, Hegge, *B.* **48**, 73, 77.

Jodacetyl-aminoessigsäure, Jodacetyl-glycin $C_4H_6O_3NI = CH_2I\cdot CO\cdot NH\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Aus molekularen Mengen Glykokoll, Jodacetylchlorid und Natronlauge bei 0° (Abderhalden, Hirsch, *H.* **75**, 38). — Krystalle (aus Essigester). Schmilzt unscharf von

---

[1]) Siehe hierzu die nach dem Literatur-Schlußtermin des Ergänzungswerkes [1. I. 1920] veröffentlichten Arbeiten von Bergmann, Jacobsohn, Schotte, *H.* **131**, 21; B., Ensslin, *H.* **145**, 194.

142° an. Leicht löslich in Wasser, Alkohol, Aceton, Essigester und Äther, schwer in Chloroform und Benzol, unlöslich in Petroläther.

Acetylaminoessigsäureäthylester, Acetursäureäthylester $C_6H_{11}O_3N = CH_3 \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ *(S. 354)*. *B.* Aus salzsaurem Aminoessigsäureäthylester mit 2 Mol Essigsäureanhydrid und 1 Mol Natriumacetat in Gegenwart von $CuSO_4$ auf dem Wasserbad oder besser mit Acetylchlorid in Benzol auf dem Wasserbad (CURTIUS, *J. pr.* [2] **94**, 116). — Kp_{14}: **145°**.

Chloracetyl-aminoessigsäureamid, Chloracetyl-glycinamid $C_4H_7O_2N_2Cl = CH_2Cl \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH_2$. *B.* Aus Glycinamid und Chloracetylchlorid in Natronlauge bei höchstens 4° (BERGELL, v. WÜLFING, *H.* **64**, 363; B., *H.* **97**, 298). — Blättchen (aus Aceton). F: 130—132° (korr.). Ziemlich löslich in Aceton. — Beim Schütteln mit 25%igem wäßr. Ammoniak entsteht Glycinanhydrid (B.).

Jodacetyl-aminoessigsäureamid, Jodacetyl-glycinamid $C_4H_7O_2N_2I = CH_2I \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH_2$. *B.* Beim Einleiten von HI in Diazoacetyl-glycinamid in absol. Alkohol (CURTIUS, CALLAN, *B.* **43**, 2467). — Nadeln und Blättchen (aus absol. Alkohol). F: 173° bis 175° bei raschem Erhitzen.

Acetylaminoessigsäurehydrazid, Acetylglycinhydrazid, Acetursäurehydrazid, Acetursäurehydrazin $C_4H_9O_2N_3 = CH_3 \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot NH_2$ *(S. 355)*. *B.* Aus Acetursäureäthylester und Hydrazinhydrat in der Kälte (CURTIUS, *J. pr.* [2] **94**, 117). — Liefert mit salpetriger Säure N.N'-Diaceturyl-hydrazin; Acetursäureazid bezw. Acetaminomethylisocyanat *(Hptw. Bd. III, S. 36)* (RADENHAUSEN, *J. pr.* [2] **52**, **444**) entsteht hierbei nicht (C.). — $C_4H_9O_2N_3 + HCl$. Weißer Niederschlag (aus Alkohol + Äther). F: 177°. Leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol, unlöslich in Äther und Benzol.

Chloracetyl-aminoessigsäurehydrazid, Chloracetyl-glycinhydrazid $C_4H_8O_2N_3Cl = CH_2Cl \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot NH_2$. *B.* Das Hydrochlorid entsteht beim Einleiten von HCl in Diazoacetyl-glycinhydrazid in absol. Alkohol (CURTIUS, WELDE, *B.* **43**, 871). — $C_4H_8O_2N_3Cl + HCl$. Weißes Pulver. F: 168°. Leicht löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol und Äther. — Reduziert ammoniakalische Silberlösung in der Kälte.

Bromacetyl-aminoessigsäurehydrazid, Bromacetyl-glycinhydrazid $C_4H_8O_2N_3Br = CH_2Br \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot NH_2$. *B.* Das Hydrobromid entsteht beim Einleiten von HBr in Diazoacetyl-glycinhydrazid in absol. Alkohol (CURTIUS, CALLAN, *B.* **43**, 2462). — $C_4H_8O_2N_3Br + HBr$. Pulver. Beginnt sich bei 115° zu zersetzen. Sehr leicht löslich in Wasser, zerfließt an der Luft.

Jodacetyl-aminoessigsäurehydrazid, Jodacetyl-glycinhydrazid $C_4H_8O_2N_3I = CH_2I \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot NH_2$. *B.* Das Hydrojodid entsteht beim Einleiten von HI in Diazoacetyl-glycinhydrazid in absol. Alkohol (CURTIUS, CALLAN, *B.* **43**, 2464).

N-Isopropyliden-acetursäurehydrazid, N-Isopropyliden-N'-aceturyl-hydrazin $C_7H_{13}O_2N_3 = CH_3 \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot N{:}C(CH_3)_2$. *B.* Aus Acetursäurehydrazid und Aceton (CURTIUS, *J. pr.* [2] **94**, 117). — Krystalle (aus Alkohol). F: 144°. Löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Äther und Benzol.

N.N'-Diaceturyl-hydrazin $C_8H_{14}O_4N_4 = CH_3 \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot NH \cdot CO \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3$ *(S. 355)*. *B.* Aus Acetursäurehydrazid und salpetriger Säure (CURTIUS, *J. pr.* [2] **94**, 118). — Blätter (aus Wasser). F: 259—260°. Schwer löslich in heißem Alkohol. — Zerfällt bei Einw. von konz. Salzsäure in der Hitze völlig, in der Kälte unter Bildung von Acetursäurehydrazid.

Chloracetyl-aminoessigsäureazid, Chloracetyl-glycinazid $C_4H_5O_2N_4Cl = CH_2Cl \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO \cdot N_3$. *B.* Aus salzsaurem Chloracetyl-glycinhydrazid und $NaNO_2$ in Eiswasser (CURTIUS, CALLAN, *B.* **43**, 2460). — Blättchen (aus Äther). Verpufft beim Erhitzen. Ziemlich schwer löslich in Wasser. — Gibt beim Erhitzen in wäßr. Lösung ein weißes unlösliches Pulver vom Schmelzpunkt 184—185°.

Bromacetyl-aminoessigsäureazid, Bromacetyl-glycinazid $C_4H_5O_2N_4Br = CH_2Br \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO \cdot N_3$. *B.* Aus Bromacetyl-glycinhydrazid-hydrobromid und $NaNO_2$ in kaltem Wasser (CURTIUS, CALLAN, *B.* **43**, 2463). — Blättchen (aus Äther). Schmilzt und verpufft beim Erhitzen.

Jodacetyl-aminoessigsäureazid, Jodacetyl-glycinazid $C_4H_5O_2N_4I = CH_2I \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO \cdot N_3$. *B.* Aus Jodacetyl-glycinhydrazid-hydrojodid und $NaNO_2$ in kaltem Wasser (CURTIUS, CALLAN, *B.* **43**, 2465). — Blättchen. Schmilzt und verpufft beim Erhitzen.

[α-Methoxy-äthyliden]-aminoessigsäureäthylester $C_7H_{13}O_3N = CH_3 \cdot C(O \cdot CH_3){:}N \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Aus Acetiminomethyläther in Äther und salzsaurem Aminoessigsäureäthylester in Wasser (SCHMIDT, *B.* **47**, 2549). — $Kp_{0,33}$: 56—57°. Löslich in Wasser.

[α-Äthoxy-äthyliden]-aminoessigsäureäthylester $C_8H_{15}O_3N = CH_3 \cdot C(O \cdot C_2H_5):N \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Aus Acetiminoäthyläther (Ergw. Bd. II, S. 83) in Äther und salzsaurem Aminoessigsäureäthylester in Wasser (SCHMIDT, *B.* **47**, 2548). — Angenehm riechende Flüssigkeit. $Kp_{0,27}$: 58—59°. Leicht löslich in organischen Lösungsmitteln, schwerer löslich in Wasser. Zersetzt sich an der Luft. Wird von verd. Säuren in Essigester und Aminoessigsäureäthylester gespalten. Gibt mit Brom in CCl_4 eine bei 0° erstarrende Substanz.

[dl-α-Jod-propionyl]-aminoessigsäure, [dl-α-Jod-propionyl]-glycin $C_5H_8O_3NI = CH_3 \cdot CHI \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. *B.* Aus Glykokoll, α-Jod-propionylchlorid und Natronlauge (ABDERHALDEN, HIRSCH, *H.* **75**, 39). — Krystalle. Sintert ab 60°. F: 80°. Zersetzt sich bei 135° unter Jodabgabe. Sehr leicht löslich in Wasser, löslich in Essigester, Aceton, Alkohol, sehr wenig löslich in Äther, unlöslich in Petroläther. — Verhalten im Tierkörper: A., H., *H.* **75**, 48.

[dl-α-Jod-propionyl]-aminoessigsäureäthylester, [dl-α-Jod-propionyl]-glycinäthylester $C_7H_{12}O_3NI = CH_3 \cdot CHI \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Aus Aminoessigsäureäthylester und α-Jod-propionylchlorid in Chloroform bei 0° (ABDERHALDEN, HIRSCH, *H.* **75**, 40, 49). — Bitter und brennend schmeckende Nädelchen (aus Äther + Petroläther). Sintert bei 45°, F: 60°, zersetzt sich bei 225° unter Jodabscheidung. Sehr leicht löslich in Wasser und in organischen Lösungsmitteln, außer in Petroläther.

[dl-α-Brom-propionyl]-aminoessigsäureamid, [dl-α-Brom-propionyl]-glycinamid $C_5H_9O_2N_2Br = CH_3 \cdot CHBr \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH_2$. *B.* Aus Glycinamid, α-Brom-propionylbromid und Natronlauge unter Kühlung (BERGELL, *H.* **97**, 295). — Prismen (aus heißem Alkohol). F: 162° (unkorr.). Unlöslich in Äther, CCl_4, Benzol, löslich in heißem Aceton und Essigester. — Löst sich bei längerem Aufbewahren vollständig in kaltem 25%igem wäßrigem Ammoniak unter Bildung von 3.6-Dioxo-2-methyl-piperazin und (nicht isoliertem) Alanylglycinamid.

[α-Methoxy-propyliden]-aminoessigsäureäthylester $C_8H_{15}O_3N = CH_3 \cdot CH_2 \cdot C(O \cdot CH_3):N \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Aus Propioniminomethyläther in Äther und salzsaurem Aminoessigsäureäthylester in Wasser (SCHMIDT, *B.* **47**, 2549). — $Kp_{0,25}$: 59—60°.

Butyrylaminoessigsäure, Butyrylglycin $C_6H_{11}O_3N = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. *B.* Aus Glykokoll, Butyrylchlorid und Natronlauge (BONDI, EISSLER, *Bio. Z.* **23**, 500). — Pulver. Beginnt bei 65° zu sintern. F: 70°. Löslich in Wasser, Methanol, Äthylalkohol, Eisessig, Aceton, heißem Äther und Benzol, unlöslich in Petroläther. — Butyrylglycin wird durch ein Ferment der autolysierten Niere gespalten. — $NaC_6H_{10}O_3N$. Nadeln (aus Alkohol).

[d-α-Brom-butyryl]-aminoessigsäure, [d-α-Brom-butyryl]-glycin $C_6H_{10}O_3NBr = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CHBr \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. *B.* Aus Glykokoll, d-α-Brom-butyrylchlorid und Natronlauge unter Kühlung (ABDERHALDEN, CHANG, *H.* **77**, 484). — F: 93° (korr.). Löslich in Wasser, Alkohol, Äther, schwer löslich in kaltem Benzol, unlöslich in Petroläther. $[\alpha]_D^{20}$: +32,44° (in Wasser; p = 6,8).

Isovalerylaminoessigsäure, Isovalerylglycin $C_7H_{13}O_3N = (CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. *B.* Aus Glykokoll, Isovalerylchlorid und Natronlauge unter Kühlung (BONDI, EISSLER, *Bio. Z.* **23**, 505). — Prismen. F: 87—90°. Löslich in Wasser, Methanol, Äthylalkohol, siedendem Äther, siedendem Aceton, unlöslich in Petroläther.

[α-Brom-isovaleryl]-aminoessigsäureamid, [α-Brom-isovaleryl]-glycinamid $C_7H_{13}O_2N_2Br = (CH_3)_2CH \cdot CHBr \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH_2$. *B.* Aus Glycinamid, α-Brom-isovalerylbromid und Natronlauge (BERGELL, *H.* **97**, 297). — Prismen (aus verd. Alkohol). F: 134° (unkorr.). Leicht löslich in heißem Alkohol, schwer in Wasser, Essigester, Äther, Aceton, unlöslich in CCl_4, Benzol. — Wird durch wäßr. Ammoniak sehr schwer angegriffen. Beim Erhitzen mit der 5-fachen Menge alkoh. Ammoniak im Rohr auf 115—120° entstehen 3.6-Dioxo-2-isopropyl-piperazin und Valylglycinamid.

[α-Brom-isocapronyl]-aminoessigsäureäthylester, [α-Brom-isocapronyl]-glycinäthylester $C_{10}H_{18}O_3NBr = (CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot CHBr \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Durch 24-stdg. Kochen von salzsaurem Glycinäthylester und α-Brom-isocapronsäurechlorid in Benzol (BORNWATER, *R.* **36**, 252). — Nadeln (aus Wasser). F: 88°. Sehr wenig löslich in Wasser.

[α-Brom-isocapronyl]-aminoessigsäureamid, [α-Brom-isocapronyl]-glycinamid $C_8H_{15}O_2N_2Br = (CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot CHBr \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH_2$. *B.* Aus α-Brom-isocapronsäurebromid, Glycinamid und Natronlauge unter Kühlung (BERGELL, *H.* **97**, 298). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 100—102°. Leicht löslich in heißem Alkohol, löslich in Essigester, Aceton, sehr wenig löslich in kaltem Wasser, unlöslich in Äther, Benzol, CCl_4. — Gibt beim Erwärmen mit 25%igem wäßr. Ammoniak 3.6-Dioxo-2-isobutyl-piperazin.

[α-Brom-pelargonyl]-aminoessigsäure, [α-Brom-pelargonyl]-glycin $C_{11}H_{20}O_3NBr = CH_3 \cdot [CH_2]_6 \cdot CHBr \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. *B.* Aus α-Brom-pelargonsäurechlorid, Glycin und

Natronlauge (HOPWOOD, WEIZMANN, *Soc.* **99**, 1578). — Prismen und Tafeln (aus Benzol). F: 115,5—117°. Leicht löslich in Alkohol und Äther, ziemlich in heißem Wasser und Benzol.

Laurylaminoessigsäure, Laurylglycin $C_{14}H_{27}O_3N = CH_3\cdot[CH_2]_{10}\cdot CO\cdot NH\cdot CH_2\cdot CO_2H$ *(S. 357)*. Über Verseifung durch Serum und Organextrakte vgl. IZAR, *Bio. Z.* **40**, 405.

[α-Brom-lauryl]-aminoessigsäure, [α-Brom-lauryl]-glycin $C_{14}H_{26}O_3NBr = CH_3\cdot[CH_2]_9\cdot CHBr\cdot CO\cdot NH\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Aus α-Brom-laurinsäurechlorid, Glycin und Natronlauge (HOPWOOD, WEIZMANN, *Soc.* **99**, 572). — Tafeln (aus Benzol). F: 117—118,5°. Schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol, Äther und Benzol. — Einw. von Enzymen: H., W., *Soc.* **99**, 576.

Myristylaminoessigsäure, Myristylglycin $C_{16}H_{31}O_3N = CH_3\cdot[CH_2]_{12}\cdot CO\cdot NH\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Aus Glykokoll, Myristylchlorid und Natronlauge (IZAR, *Bio. Z.* **40**, 402). — Tafeln (aus Benzol + Petroläther). Löslich in Benzol, Chloroform, Aceton, heißem Alkohol und Äther, unlöslich in Wasser und Petroläther. — Über Spaltung durch Serum und Organextrakte vgl. I., *Bio. Z.* **40**, 405.

Palmitylaminoessigsäure, Palmitylglycin $C_{18}H_{35}O_3N = CH_3\cdot[CH_2]_{14}\cdot CO\cdot NH\cdot CH_2\cdot CO_2H$ *(S. 357)*. Nadeln (aus Alkohol). Sintert bei 119°, F: 125° (korr.) (ABDERHALDEN, FUNK, *H.* **65**, 62). — Über Spaltung durch Serum und Organextrakte vgl. IZAR, *Bio. Z.* **40**, 405.

Palmitylaminoessigsäureäthylester, Palmitylglycinäthylester $C_{20}H_{39}O_3N = CH_3\cdot[CH_2]_{14}\cdot CO\cdot NH\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus Aminoessigsäureäthylester und Palmitylchlorid in Chloroform (ABDERHALDEN, FUNK, *H.* **65**, 63). — Nadeln (aus Alkohol). F: 80—85°. Löslich in Alkohol, unlöslich in Äther. — Beim Erwärmen mit verd. Natronlauge entsteht Palmitylglycin.

Stearylaminoessigsäure, Stearylglycin $C_{20}H_{39}O_3N = CH_3\cdot[CH_2]_{16}\cdot CO\cdot NH\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Aus Glykokoll, Stearylchlorid und Natronlauge (ABDERHALDEN, FUNK, *H.* **65**, 66; IZAR, *Bio. Z.* **40**, 403). — Blättchen (aus Alkohol). Sintert bei 145°, F: 155° (unkorr.) (A., F.), 145° (I.). Unlöslich in Wasser und Petroläther, löslich in der Wärme in Alkohol, Äther, Aceton und Benzol (I.). — Über Spaltung durch Serum und Organextrakte vgl. I., *Bio. Z.* **40**, 405.

Stearolsäuredijodid-[carboxymethyl-amid], „Diiodelaidylglycin" $C_{20}H_{35}O_3NI_2 = CH_3\cdot[CH_2]_7\cdot CI:CI\cdot[CH_2]_7\cdot CO\cdot NH\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Aus Glykokoll, dem Chlorid des Stearolsäuredijodids und Natronlauge (ABDERHALDEN, HIRSCH, *H.* **75**, 42). — Amorph. Sintert bei 52°; F: 57°. Leicht löslich in Äther, Chloroform und heißem Alkohol, schwer in kaltem Alkohol. Färbt sich am Licht gelblich. — Verhalten im menschlichen Organismus: A., H., *H.* **75**, 49.

Stearolsäuredijodid-[carbäthoxymethyl-amid], „Dijodelaidylglycinäthylester" $C_{22}H_{39}O_3NI_2 = CH_3\cdot[CH_2]_7\cdot CI:CI\cdot[CH_2]_7\cdot CO\cdot NH\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus Glycin-äthylester und dem Chlorid des Stearolsäuredijodids in Chloroform bei 0° (ABDERHALDEN, HIRSCH, *H.* **75**, 43). — Krystalle (aus Alkohol). Sintert bei 70°, F: 82°. — Verhalten im tierischen Organismus: A., H., *H.* **75**, 50.

[μ- oder ν-Jod-behenyl]-aminoessigsäure, [μ- oder ν-Jod-behenyl]-glycin $C_{24}H_{46}O_3NI = CH_3\cdot[CH_2]_8\cdot CHI\cdot[CH_2]_{11}\cdot CO\cdot NH\cdot CH_2\cdot CO_2H$ oder $CH_3\cdot[CH_2]_7\cdot CHI\cdot[CH_2]_{12}\cdot CO\cdot NH\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Durch Einw. von μ- oder ν-Jod-behensäurechlorid auf Glycinäthylester in Chloroform und Verseifung des Reaktionsproduktes mit verd. Natronlauge (ABDERHALDEN, HIRSCH, *H.* **75**, 46). — Amorphe, gelbe Masse. Sintert bei 50°; F: 70°; zersetzt sich bei 170—180°. In Wasser und Petroläther unlöslich, sonst leicht löslich.

Oxamid-N-essigsäuremethylester, Carbomethoxymethyl-oxamid $C_5H_8O_4N_2 = H_2N\cdot CO\cdot CO\cdot NH\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Durch Erhitzen des Silbersalzes der Oxamid-N-essigsäure mit CH_3I und Methanol (MEIJERINGH, *R.* **32**, 143). — Krystalle (aus Methanol). F: 157°.

Oxalyl-bis-aminoessigsäuremethylester, Oxamid-N.N'-bis-essigsäuremethylester $C_8H_{12}O_6N_2 = CH_3\cdot O_2C\cdot CH_2\cdot NH\cdot CO\cdot CO\cdot NH\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot CH_3$ *(S. 358)*. F: 158,5° (MEIJERINGH, *R.* **32**, 142).

Oxamidsäure-N-essigsäure-diäthylester $C_8H_{13}O_5N = C_2H_5\cdot O_2C\cdot CO\cdot NH\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ *(S. 358)*. Nadeln. F: 16°; Kp_{18}: 188° (MEIJERINGH, *R.* **32**, 144).

Oxalyl-bis-aminoessigsäureäthylester, Oxamid-N.N'-bis-essigsäureäthylester $C_{10}H_{16}O_6N_2 = C_2H_5\cdot O_2C\cdot CH_2\cdot NH\cdot CO\cdot CO\cdot NH\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus salzsaurem Glycinäthylester und Oxalylchlorid in siedendem Benzol (BORNWATER, *C.* **1911** II, 441; *R.* **31**, 109). Aus dem Silbersalz der Oxalyl-bis-aminoessigsäure und Äthyljodid (MEIJERINGH, *R.* **32**, 142). — Nadeln (aus Wasser). F: 143°; ziemlich schwer löslich in Wasser (B.).

Oxamid-N-essigsäureamid $C_4H_7O_3N_3 = H_2N\cdot CO\cdot CO\cdot NH\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Aus Oxamid-N-essigsäuremethylester oder Oxamidsäure-N-essigsäure-diäthylester und flüssigem

Ammoniak im Rohr bei Zimmertemperatur (MEIJERINGH, *R.* **32**, 143, 144). — Nadeln (aus Wasser). F: 251—252° (Zers.).

Oxalyl-bis-aminoessigsäureamid, Oxamid-N.N'-bis-essigsäureamid $C_6H_{10}O_4N_4$ = $H_2N \cdot CO \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CO \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH_2$. *B.* Aus Oxalyl-bis-aminoessigsäureäthylester und flüssigem Ammoniak im Rohr (BORNWATER, *R.* **31**, 134). Beim Sättigen einer methylalkoholischen Lösung des Oxalyl-bis-aminoessigsäuremethylesters mit NH_3 (MEIJERINGH, *R.* **32**, 142). — Nadeln (aus Wasser). F: ca. 285° (Zers.) (B.).

N.N'-Dimethyl-oxamid-N.N'-bis-essigsäureäthylester $C_{12}H_{20}O_6N_2$ = $C_2H_5 \cdot O_2C \cdot CH_2 \cdot N(CH_3) \cdot CO \cdot CO \cdot N(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Durch Erhitzen von salzsaurem Sarkosinäthylester und Oxalylchlorid in Benzol (BORNWATER, *R.* **36**, 251). — Krystalle (aus Essigester + Petroläther). F: 76°. — Zersetzt sich bei Einw. von Kalilauge unter Bildung von Oxalsäure.

Succinyl-bis-aminoessigsäure, Succinyldiglycin $C_8H_{12}O_6N_2$ = $HO_2C \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. *B.* Aus Succinazid und Glykokoll in alkal. Lösung (CURTIUS, *J. pr.* [2] **91**, 21). — Mikroskopische Säulen (aus verd. Alkohol). F: 205°. Ziemlich löslich in kaltem Wasser, schwer in Alkohol, unlöslich in Äther. — $(NH_4)_2C_8H_{10}O_6N_2 + H_2O$. Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 184°. — $Ag_2C_8H_{10}O_6N_2$. Weißer Niederschlag.

Succinyl-bis-aminoessigsäureäthylester $C_{12}H_{20}O_6N_2$ = $C_2H_5 \cdot O_2C \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Aus dem Silbersalz des Succinyldiglycins mit Äthyljodid (CURTIUS, *J. pr.* [2] **91**, 22). — Nädelchen (aus Ligroin + Alkohol). F: 116°.

Succinyl-bis-aminoessigsäureamid $C_8H_{14}O_4N_4$ = $H_2N \cdot CO \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH_2$. *B.* Aus Succinyl-bis-aminoessigsäureäthylester mit konz. Ammoniak (CURTIUS, *J. pr.* [2] **91**, 23). — Täfelchen (aus Wasser). F: 234°.

Adipinyl-bis-aminoessigsäure, Adipinyldiglycin $C_{10}H_{16}O_6N_2$ = $HO_2C \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. *B.* Aus Adipinsäurediazid und Glykokoll in alkal. Lösung (CURTIUS, *J. pr.* [2] **91**, 13). — Prismen (aus heißem Wasser). F: 190°. Leicht löslich in heißem Wasser, heißem Alkohol und Eisessig, unlöslich in Äther und Benzol. — Gibt mit KOCl und Phenol eine tiefblaue Lösung. — $(NH_4)_2C_{10}H_{14}O_6N_2$. Krystalle. F: 205° (Zers.). Sehr leicht löslich in Wasser und verd. Alkohol. Wird von heißem Wasser hydrolysiert. — $Ag_2C_{10}H_{14}O_6N_2$. Weißer Niederschlag. F: ca. 227° (Zers.).

Diäthylester $C_{14}H_{24}O_6N_2$ = $C_2H_5 \cdot O_2C \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Aus dem Silbersalz des Adipinyldiglycins und Äthyljodid (CURTIUS, *J. pr.* [2] **91**, 15). — Hellgelbe Masse. F: ca. 60°. Löslich in Wasser und Alkohol, ziemlich schwer löslich in Äther und Benzol.

Diamid $C_{10}H_{18}O_4N_4$ = $H_2N \cdot CO \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH_2$. *B.* Aus dem Diäthylester mit konz. Ammoniak (CURTIUS, *J. pr.* [2] **91**, 15). — Krystalle. F: ca. 132°. Ziemlich löslich in Wasser und Alkohol.

Fumaryl-bis-aminoessigsäureamid, Fumaryldiglycinamid $C_8H_{12}O_4N_4$ = $H_2N \cdot CO \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CO \cdot CH:CH \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH_2$. *B.* Durch Schütteln von Fumaryldiglycindiäthylester mit wäßrigem 25%igem Ammoniak (BORNWATER, *R.* **36**, 254). — Krystalle (aus Wasser). Zersetzt sich bei 260°. Sehr wenig löslich in Wasser; unlöslich in Benzol. — Zeigt schwache Biuretreaktion.

d) Derivate, die durch Kuppelung der Aminogruppe mit Kohlensäure entstehen.

Ureidoessigsäure, Carbaminylglycin, Hydantoinsäure $C_3H_6O_3N_2$ = $H_2N \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ *(S. 359)*. Zersetzt sich bei 179—180° (unkorr.) (WEST, *J. biol. Chem.* **34**, 188).

Guanidinoessigsäure, Glykocyamin $C_3H_7O_2N_3$ = $HN:C(NH_2) \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ *(S. 359)*. 100 cm³ siedenden 95%igen Alkohols lösen 0,02 g (BAUMANN, HINES, *J. biol. Chem.* **31**, 551). — Geht beim Erhitzen mit konz. Schwefelsäure auf dem Wasserbade quantitativ in Glykocyamidin (Syst. No. 3587) über (SCHMIDT, *Ar.* **251**, 558; *C.* **1912** II, 247). Spaltet mit NaOBr 1 Atom Stickstoff ab (v. CORDIER, *M.* **33**, 778). Wird durch Phosphorwolframsäure gefällt (SUIDA, *H.* **68**, 388). Gibt in alkal. Lösung mit Diacetyl eine Rosafärbung (HARDEN, NORRIS, *J. Physiology* **42**, 333; *C.* **1911** II, 393).

Biguanidessigsäure $C_4H_9O_2N_5$ = $H_2N \cdot C(:NH) \cdot NH \cdot C(:NH) \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. *B.* Aus Biguanid beim Erhitzen mit Chloressigsäure in alkoh. Lösung (RACKMANN, *A.* **376**, 182). — Nadeln (aus verd. Alkohol). Sehr leicht löslich in Wasser, ziemlich leicht in Alkohol. — $NaC_4H_8O_2N_5$. Krystalle. Leicht löslich. — $C_4H_9O_2N_5 + HCl$. Säulen (aus Salzsäure). — Pikrat $C_4H_9O_2N_5 + C_6H_3O_7N_3$. F: 202°.

[N-Acetyl-thiocarbaminyl]-glycin, N-Carboxymethyl-N'-acetyl-thioharnstoff, ω-Acetyl-thiohydantoinsäure $C_5H_8O_3N_2S$ = $CH_3 \cdot CO \cdot NH \cdot CS \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. *B.* Aus

Acetyl-dithiocarbamidsäureäthylester und Glykokoll beim Erhitzen mit alkoh. Kalilauge (WHEELER, NICOLET, JOHNSON, *Am.* **46**, 472). — Nadeln. F: 205° (Zers.). Sehr leicht löslich in heißem Wasser. — Gibt beim Erhitzen mit konz. Salzsäure 2-Thio-hydantoin. Gibt beim Erhitzen mit Benzaldehyd, Eisessig, Natriumacetat und Essigsäureanhydrid 5-Oxo-2-thio-4-benzal-1-acetyl-tetrahydroimidazol. — $KC_5H_7O_3N_2S$. Prismen. F: 225—227° (Zers.).

Dithiocarboxy-aminoessigsäure, Dithiocarboxy-glycin, N-Carboxymethyl-dithiocarbamidsäure $C_3H_5O_2NS_2$ = HS·SC·NH·CH_2·CO_2H. *B.* Das Ammoniumsalz entsteht aus Glykokoll und CS_2 in alkoh. Ammoniak (ANDREASCH, *M.* **31**, 786). — Gibt mit Chlorameisensäureester Kohlenoxysulfid und einen amorphen Niederschlag. — $(NH_4)_2C_3H_3O_2NS_2$ + aq. Zersetzliche Nadeln. F: 110° (Zers.). Unlöslich in Alkohol und Äther, leicht löslich in Wasser.

Carbäthoxy-aminoessigsäuremethylester, Carbäthoxy-glycinmethylester $C_6H_{11}O_4N$ = C_2H_5·O_2C·NH·CH_2·CO_2·CH_3. *B.* Aus Carbäthoxyglycin und Diazomethan in Äther (GEAKE, NIERENSTEIN, *H.* **92**, 152). — Nicht rein erhalten. Kp_9: ca. 135°.

Carbäthoxy-aminoessigsäureäthylester, Carbäthoxy-glycinäthylester $C_7H_{13}O_4N$ = C_2H_5·O_2C·NH·CH_2·CO_2·C_2H_5 *(S. 361)*. Bei der Kondensation mit Benzaldehyd in Gegenwart von Natrium in Äther entsteht die Verbindung HO_2C·NH·C(CO_2H):CH·C_6H_5 (Syst. No. 1290) und deren Diäthylester (ROSENMUND, DORNSAFT, *B.* **52**, 1742).

Cyanacetyl-hydantoinsäureäthylester $C_8H_{11}O_4N_3$ = NC·CH_2·CO·NH·CO·NH·CH_2·CO_2·C_2H_5. *B.* Aus Cyanessigsäure und Hydantoinsäureäthylester (BAYER & Co., D.R.P. 224491; *C.* **1910** II, 608; *Frdl.* **10**, 1289). — Nadeln. F: 150°. Schwer löslich in Wasser und Alkohol, leicht in Alkalien. — Gibt mit Alkalilauge das entsprechende Salz der 2.4-Dioxo-6-imino-hexahydropyrimidin-essigsäure-(1).

Acetyl-thiohydantoinsäureäthylester $C_7H_{12}O_3N_2S$ = CH_3·CO·NH·CS·NH·CH_2·CO_2·C_2H_5. *B.* Aus Aminoessigsäureäthylester und Acetyl-dithiocarbamidsäureäthylester in siedendem Alkohol (WHEELER, NICOLET, JOHNSON, *Am.* **46**, 473). — Prismen. F: 104—105°.

Carbäthoxy-aminoessigsäureamid, Carbäthoxy-glycinamid $C_5H_{10}O_3N_2$ = C_2H_5·O_2C·NH·CH_2·CO·NH_2 *(S. 362)*. Reagiert mit Oxalylchlorid unter Bildung von 2.3.5-Trioxo-piperazin-carbonsäure-(1)-äthylester (?) und von Hydantoin-carbonsäure-(1)-äthylester (?) (BORNWATER, *R.* **31**, 131).

Carbäthoxy-aminoessigsäurenitril, Carbäthoxy-glycinnitril $C_5H_8O_2N_2$ = C_2H_5·O_2C·NH·CH_2·CN *(S. 363)*. *B.* Aus Cyanessigsäureazid beim Kochen mit absol. Alkohol (DARAPSKY, HILLERS, *J. pr.* [2] **92**, 314). — Nadeln (aus siedendem Ligroin). F: 145°[1]). Sehr leicht löslich in kaltem Alkohol, ziemlich schwer in warmem Ligroin. — Liefert beim Erhitzen mit 20%iger Salzsäure Glycin.

Methyl-ureidoessigsäure, Methyl-carbaminyl-glycin, Methyl-hydantoinsäure $C_4H_8O_3N_2$ = H_2N·CO·N(CH_3)·CH_2·CO_2H *(S. 363)*. *B.* Zur Bildung aus Sarkosin und Harnstoff durch Erhitzen mit Barytwasser vgl. BAUMANN, *J. biol. Chem.* **21**, 565. — Gibt beim Kochen mit 5n-Salzsäure 1-Methyl-hydantoin.

N.N'-Dimethyl-ureidoessigsäure, N.N'-Dimethyl-hydantoinsäure $C_5H_{10}O_3N_2$ = CH_3·NH·CO·N(CH_3)·CH_2·CO_2H. *B.* Das Bariumsalz entsteht aus 1.3-Dimethyl-hydantoin mit Barytwasser bei Wasserbadtemperatur (BILTZ, HEYN, *B.* **45**, 1673). — Das Bariumsalz gibt beim Abrauchen mit konz. Salzsäure 1.3-Dimethyl-hydantoin. — $Ba(C_5H_9O_3N_2)_2$. Weiße Masse. F: ca. 95°.

Methylguanidinoessigsäure, Kreatin $C_4H_9O_2N_3$ = HN:C(NH_2)·N(CH_3)·CH_2·CO_2H *(S. 363)*. *Literatur:* O. RIESSER in E. ABDERHALDEN, Handbuch der biologischen Arbeitsmethoden, Abt. I, Tl. 7 [Berlin-Wien 1923], S. 859; O. FÜRTH in C. OPPENHEIMER, Handbuch der Biochemie des Menschen und der Tiere, 2. Aufl., Bd. IV [Jena 1925], S. 321; Bd. VIII [1925], S. 627; O. FÜRTH, Lehrbuch der physiologischen und pathologischen Chemie [Leipzig 1928], Bd. I, S. 216; Bd. II, S. 92.

Vorkommen und biochemische Bildung. In geringer Menge in einer Krabbenart (SUZUKI, *C.* **1913** I, 1042); findet sich jedoch in anderen Crustaceen nicht (ACKERMANN, KUTSCHER, *C.* **1907** I, 982; KUTSCHER, *Z. Biol.* **64**, 240; SHARPE, *C.* **1917** II, 692). In Fischrogen (KÖNIG, GROSSFELD, *Bio. Z.* **54**, 372). Kreatingehalt von Fischmuskeln: SUZUKI, OKUDA, *C.* **1913** I, 1289; WILSON, *J. biol. Chem.* **18**, 17; CABELLA, *H.* **84**, 29. Über Vorkommen von Kreatin im Froschmuskel vgl. z. B. SCAFFIDI, *Bio. Z.* **50**, 406. Über den Kreatingehalt der Muskeln von Vögeln vgl. z. B. CABELLA, *H.* **84**, 29; FOLIN, BUCKMAN, *J. biol. Chem.* **17**, 483. Kreatingehalt der Muskeln von Säugetieren und Menschen: SKWORZOW, *H.* **68**, 39; v. FÜRTH, SCHWARZ, *Bio. Z.* **30**, 413; YOSHIMURA, *Bio. Z.* **37**, 477; ROSE, *J. biol. Chem.* **10**, 265; CABELLA, *H.* **84**, 31; SMORODINZEW, *H.* **87**, 20; **92**, 221; RIESSER, *H.* **86**,

---

[1]) Die Schmelzpunkt-Differenz gegenüber der Angabe des Hptw. ist nicht aufgeklärt.

443; *Ar. Pth.* **80**, 183; MYERS, FINE, *J. biol. Chem.* **14**, 9; **21**, 389; FOLIN, BUCKMAN, *J. biol. Chem.* **17**, 483; SHAFFER, *J. biol. Chem.* **18**, 534; DENIS, *J. biol. Chem.* **26**, 379. Kreatingehalt des Blutes von Menschen und Tieren: FOLIN, DENIS, *J. biol. Chem.* **17**, 487; SH., *J. biol. Chem.* **18**, 534; GETTLER, BAKER, *J. biol. Chem.* **25**, 216; WILSON, PLASS, *J. biol. Chem.* **29**, 413; HUNTER, CAMPBELL, *J. biol. Chem.* **33**, 169; FEIGL, *Ar. Pth.* **83**, 317; *Bio. Z.* **81**, 43; **87**, 1. 100 cm^3 Kuhmilch enthalten 2—2,5 mg (DENIS, MINOT, *J. biol. Chem.* **38**, 454), 100 cm^3 Frauenmilch 1,9—3,9 mg Kreatin (DE., TALBOT, MI., *J. biol. Chem.* **39**, 47). Kreatingehalt verschiedener Organe der Säugetiere: BEKER, *H.* **87**, 21. Über Vorkommen von Kreatin in menschlicher Amnionflüssigkeit vgl. UYENO, *J. biol. Chem.* **37**, 100. Über den Einfluß der Ernährungsweise auf die Kreatinausscheidung vgl. BURNS, ORR, *Biochem. J.* **10**, 495; DE., MI., *J. biol. Chem.* **37**, 245; ROSE, DIMMITT, BARTLETT, *J. biol. Chem.* **34**, 601; MYERS, FINE, *J. biol. Chem.* **15**, 305; MC COLLUM, STEENBOCK, *J. biol. Chem.* **13**, 209; ORR, *C.* **1919** I, 390; DE., KRAMER, *J. biol. Chem.* **30**, 189; FO., DE., *J. biol. Chem.* **11**, 253; ROSE, *J. biol. Chem.* **32**, 1. Über Bildung und Ausscheidung unter pathologischen und künstlichen Bedingungen vgl. MENDEL, ROSE, *J. biol. Chem.* **10**, 213; GRAHAM, POULTON, *C.* **1914** I, 1001; VAS, *Bio. Z.* **38**, 65; ME., RO., *J. biol. Chem.* **10**, 255; MYERS, FINE, *J. biol. Chem.* **15**, 283; WOLF, OESTERBERG, *Bio. Z.* **35**, 348, 354; MYERS, VOLOVIC, *J. biol. Chem.* **14**, 489; FEIGL, LUCE, *Bio. Z.* **79**, 179, 214; **86**, 48; MYERS, FINE, *J. biol. Chem.* **20**, 391; TSUJI, *Biochem. J.* **9**, 449. Vermehrte Bildung von Kreatin im Tierkörper tritt ein nach Injektion von Cholin und Betain (RIESSER, *H.* **86**, 452; *H.* **90**, 223) oder nach Verabreichung von Paraformaldehyd oder Hexamethylentetramin, besonders bei gleichzeitiger Zufuhr von Arginin, Glycin, Sarkosin oder Guanidincarbonat (THOMPSON, *Biochem. J.* **11**, 307; vgl. INOUYE, *H.* **81**, 73). Vermehrung der Kreatinausscheidung nach Injektion von Glykocyamin: BAUMANN, HINES, *J. biol. Chem.* **31**, 549.

B. Aus Kreatinin beim Aufbewahren der wäßr. Lösung; ein Gleichgewicht zwischen Kreatin und Kreatinin stellt sich in wäßr. Lösung bei 36° nach 11 Monaten ein; die Gleichgewichtslösung enthält ungefähr gleiche Teile beider Substanzen (MYERS, FINE, *J. biol. Chem.* **21**, 583; vgl. a. GOTTLIEB, STANGASSINGER, *H.* **52**, 17). — *Darst.* 1 kg LIEBIGS Fleischextrakt wird dreimal mit je 2 l absol. Alkohol auf dem siedendem Wasserbad extrahiert; aus den eingeengten alkoh. Auszügen krystallisiert das Kreatin aus, das zur Reinigung nur einmal aus Wasser ohne Zusatz von Tierkohle umgelöst zu werden braucht; Ausbeute 25—30 g (STEUDEL, *H.* **112**, 54). Darstellung aus Harn über das Kreatinin-$ZnCl_2$-Doppelsalz: FOLIN, *J. biol. Chem.* **17**, 463; BENEDICT, *J. biol. Chem.* **18**, 183. Über die Isolierung aus Fleischextrakt sowie Geweben und Flüssigkeiten des Körpers mit salzsaurer bezw. schwefelsaurer $HgCl_2$- oder $HgSO_4$-Lösung vgl. SMORODINZEW, *H.* **92**, 216; COSTANTINO, *C.* **1915** II, 287. — Verbrennungswärme bei konstantem Druck: 4240 cal/g (EMERY, BENEDICT, *C.* **1911** II, 1461). Löslichkeit in Wasser und 50%igem wäßrigem Pyridin bei 20—25°: DEHN, *Am. Soc.* **39**, 1401. — Das krystallwasserhaltige Kreatin liefert bei 3-stdg. Erhitzen unter 4,5 Atm. fast reines Kreatinin in einer Ausbeute von 90% (FOLIN, DENIS, *J. biol. Chem.* **8**, 399). Über die Umwandlung in Kreatinin in wäßr. Lösung s. o. Kreatinin in reiner Form entsteht auch beim Kochen von Kreatin mit 90%iger Essigsäure oder 80%iger Ameisensäure (BAYER & Co., D.R.P. 281051; *C.* **1915** I, 73; *Frdl.* **12**, 785). Kreatin wird durch Mercuriacetat in wäßr. Lösung bei Zimmertemperatur langsam zu Methylguanidino-glyoxylsäure $H_2N\cdot C(:NH)\cdot N(CH_3)\cdot CO\cdot CO_2H$, schließlich zu Methylguanidin und Oxalsäure oxydiert (BAUMANN, INGVALDSEN, *J. biol. Chem.* **35**, 277; GREENWALD, *Am. Soc.* **41**, 1109). Bei 8-stdg. Erhitzen mit 25%iger Salpetersäure auf 90° entstehen 8% der angewandten Kreatinmenge an Oxalsäure (MÖRNER, *H.* **95**, 273). Kreatin liefert mit $KMnO_4$ Methylguanidin, Oxalsäure und etwas Guanidin (SCHENCK, *Ar.* **248**, 387). Kreatin reduziert in alkal. Lösung Methylenblau (HASSE, *Bio. Z.* **98**, 159). — Geht bei Einw. von $AgNO_3$ in schwachsaurem Medium in die Silbernitrat-Verbindung des Kreatinins $C_4H_7ON_3+AgNO_3$ über (SMORODINZEW, Ж. **47**, 1278; *C.* **1916** II, 21). Spaltet mit Bromlauge 2 Atome Stickstoff ab (v. CORDIER, *M.* **35**, 12).

Physiologisches Verhalten. Kreatin wird bei der Autolyse von Muskelpreßsaft oder Organextrakten in Kreatinin umgewandelt (MYERS, FINE, *J. biol. Chem.* **21**, 583). Führt man es per os oder durch subcutane Injektion dem tierischen Organismus zu, so wird es teils in der Muskulatur gespeichert (PEKELHARING, VAN HOOGENHUYZE, *H.* **64**, 262), teils zerstört, z. B. durch Darmbakterien (TWORT, MELLANBY, *J. Physiology* **44**, 43), teils in Form von Kreatinin im Harn ausgeschieden (LYMAN, TRIMBY, *J. biol. Chem.* **29**, 1; TOWLES, VOEGTLIN, *J. biol. Chem.* **10**, 479; MYERS, FINE, *J. biol. Chem.* **16**, 169); nur beim Pflanzenfresser erscheinen (infolge der alkal. Reaktion des Harns, vgl. HAHN, BARKAN, *Z. Biol.* **72**, 25, 305) 25—80% des zugeführten Kreatins unverändert im Urin (M., F., *J. biol. Chem.* **16**, 169). Auch bei intravenöser Zufuhr überwiegt die Umwandlung in das Anhydrid (PEK., v. HOO., *H.* **69**, 395). Einfluß auf den Blutdruck: BACKMANN, *C.* **1912** II, 624. Weitere Angaben s. bei O. FÜRTH in OPPENHEIMERS Handbuch der Biochemie des Menschen und der Tiere, 2. Aufl., Bd. IV [Jena 1925], S. 321; Bd. VIII, S. 627; vgl. ferner O. FÜRTH, Lehrbuch der physiologischen und pathologischen Chemie, Bd. II [Leipzig 1928], S. 92.

Analytisches. Kreatin gibt in alkal. Lösung mit Diacetyl eine Rosafärbung (HARDEN, NORRIS, *J. Physiology* **42**, 333; *C.* **1911** II, 393). Verwendung dieser Reaktion zur direkten Bestimmung des Kreatins im Harn: WALPOLE, *C.* **1911** II, 394. Ein gravimetrisches Verfahren zur Bestimmung von Kreatin beruht auf der Umwandlung in Kreatinin und Isolierung des Kreatinin-Zinkchlorid-Doppelsalzes (NEUBAUER, *A.* **119**, 33; SALKOWSKI, *H.* **10**, 113). Das sicherste Verfahren ist die Isolierung als Kreatininpikrat (s. z. B. BAUMANN, INGVALDSEN, *J. biol. Chem.* **25**, 195). Die gebräuchlichste Bestimmungsmethode ist die colorimetrische nach FOLIN (*H.* **41**, 223), die sich auf die von JAFFE (*H.* **10**, 399) gefundene Reaktion der Pikrinsäure mit Kreatinin in alkal. Lösung gründet[1]). Kreatin wird durch Kochen mit verd. Mineralsäure in Kreatinin umgewandelt und die nach Versetzen mit Pikrinsäure und NaOH entstehende Rotfärbung mit einer 0,5n-$K_2Cr_2O_7$-Lösung oder besser mit einer Kreatinin-Standardlösung (FOLIN, *J. biol. Chem.* **17**, 469) colorimetrisch verglichen. Die Reaktion ist jedoch unspezifisch; die Ergebnisse werden besonders gefälscht durch Anwesenheit von Acetessigsäure (ROSE, *J. biol. Chem.* **12**, 73; MORRIS, *J. biol. Chem.* **21**, 201). Genauere Angaben s. bei M. BÜRGER in E. ABDERHALDEN, Handbuch der biologischen Arbeitsmethoden Abt. IV, Teil 5 [Berlin 1925], S. 449. Über Fehlerquellen vgl. auch THOMPSON, WALLACE, CLOTWORTHY, *Biochem. J.* **7**, 445. Anwendung und zweckmäßige Modifizierung der Methode von FOLIN zur Bestimmung des Kreatins in Milch: DENIS, MINOT, *J. biol. Chem.* **37**, 358; im Harn: ROSE, *J. biol. Chem.* **12**, 73; FOLIN, MORRIS, *J. biol. Chem.* **17**, 472; BENEDICT, *J. biol. Chem.* **18**, 191; MORRIS, *J. biol. Chem.* **21**, 201; im Blut: WILSON, PLASS, *J. biol. Chem.* **29**, 415; HUNTER, CAMPBELL, *J. biol. Chem.* **32**, 195; GREENWALD, MC GUIRE, *J. biol. Chem.* **34**, 103; DENIS, *J. biol. Chem.* **35**, 513; FOLIN, WU, *J. biol. Chem.* **38**, 98; im Muskel: BAUMANN, *J. biol. Chem.* **17**, 15; MYERS, FINE, *J. biol. Chem.* **17**, 65; SHAFFER, *J. biol. Chem.* **18**, 525; JANNEY, BLATHERWICK, *J. biol. Chem.* **21**, 567; in Fleischextrakten: BAUR, TRÜMPLER, *C.* **1914** II, 265.

Kreatinin $C_4H_7ON_3 = HN:C\langle{}^{NH\text{——}CO}_{N(CH_3)\text{—}CH_2}$ s. Syst. No. 3587.

Carbäthoxymethyl-isothiocyanat, „Senfölessigsäureäthylester" $C_5H_7O_2NS = SC:N\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ *(S. 365)*. *B.* Durch Erhitzen von salzsaurem Glycinäthylester mit etwas mehr als 1 Mol Thiophosgen in Toluol auf 110—115°; Ausbeute 70% der Theorie (JOHNSON, HEMINGWAY, *Am. Soc.* **38**, 1555). — Farbloses, sich bald rot färbendes Öl. Kp_{10}: 110°; Kp: 215° (teilweise Zers.). D^{20}: 1,1710. n_D^{20}: 1,5038. — Gibt mit NH_3 in Benzol 2-Thio-hydantoin, mit Anilin in Äther ω-Phenyl-thiohydantoinsäureäthylester; reagiert analog mit o-, m-, p-Toluidin und p-Nitro-anilin.

N-Methyl-N-dithiocarboxy-aminoessigsäure, N-Dithiocarboxy-sarkosin $C_4H_7O_2NS_2 = HS\cdot SC\cdot N(CH_3)\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Das Quecksilbernatriumdoppelsalz entsteht aus dem Quecksilbersalz des Äthylesters oder Propylesters (s. u.) und 30%iger Natronlauge in der Kälte (FOURNEAU, *Bl.* [4] **9**, 534; POULENC FRÈRES, FOURNEAU, D. R. P. 235356; *C.* **1911** II, 170; *Frdl.* **10**, 1286). Aus dem bei der Einw. von 4%iger Natronlauge auf N-Methyl-N-dithiocarboxy-aminoessigsäureäthylester entstehenden Dinatriumsalz und HgO in Wasser (POULENC FRÈRES, F.). — Quecksilbernatriumdoppelsalz. Nadeln. Sehr leicht löslich in Wasser, sonst unlöslich. Zersetzt sich in wäßr. Lösung. Liefert beim Erhitzen im Wasserbad die Verbindung $NaO_2C\cdot CH_2\cdot N(CH_3)\cdot CS\cdot S\cdot Hg\cdot S\cdot CH_2\cdot CO_2Na$ (?) als grünes Pulver; bei längerem Erhitzen entsteht die Verbindung $Hg(S\cdot CH_2\cdot CO_2Na)_2$ (?) (schwarze Blättchen).

N-Methyl-N-dithiocarboxy-aminoessigsäureäthylester, N-Dithiocarboxy-sarkosinäthylester $C_6H_{11}O_2NS_2 = HS\cdot SC\cdot N(CH_3)\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Ein Additionsprodukt mit 1 Mol Sarkosinäthylester entsteht aus Sarkosinäthylester und CS_2 in wasserfreiem Äther (FOURNEAU, *Bl.* [4] **9**, 533; POULENC FRÈRES, FOURNEAU, D. R. P. 235356; *C.* **1911** II, 170; *Frdl.* **10**, 1285). — $Hg(C_6H_{10}O_2NS_2)_2$. Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 148°. Löslich in Aceton, schwer löslich in Alkohol, unlöslich in Wasser. — $C_6H_{11}O_2NS_2 + CH_3\cdot NH\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. Tafeln (aus Äther-Aceton). F: 77°. Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol.

N-Methyl-N-dithiocarboxy-aminoessigsäurepropylester, N-Dithiocarboxy-sarkosinpropylester $C_7H_{13}O_2NS_2 = HS\cdot SC\cdot N(CH_3)\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_3$. *B.* Das Quecksilbersalz entsteht durch Einw. von CS_2 auf Sarkosinpropylester und Umsetzung der entstandenen Verbindung mit $HgCl_2$ (FOURNEAU, *Bl.* [4] **9**, 534). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 86°. Unlöslich in Wasser, löslich in Aceton, schwer löslich in Alkohol.

---

[1]) Über den Chemismus dieser Reaktion vgl. die nach dem Literatur-Schlußtermin veröffentlichte Arbeit von ANSLOW, KING (*Soc.* **1929**, 1212); ferner CHAPMAN, *Analyst* **34** [1909], 475.

e) Derivate, die durch Kuppelung der Aminogruppe mit weiteren Oxycarbonsäuren entstehen.

Iminodiessigsäure, Diglykolamidsäure $C_4H_7O_4N = HN(CH_2\cdot CO_2H)_2$ *(S. 365)*. *B.* Bei der Einw. von wäßr. KCN-Lösung auf Formaldehydlösung bei einer 30° nicht übersteigenden Temperatur (FRANZEN, *J. pr.* [2] **86**, 142; POLSTORFF, MEYER, *B.* **45**, 1906). Aus Chloressigsäure beim Schmelzen mit Zinkchlorid-Ammoniak (CURTIUS, *J. pr.* [2] **96**, 213). Aus Glycin und $HgCl_2$ in Wasser bei 40° (SIEGFRIED, *H.* **73**, 196, 201; *C.* **1910** II, 1805). Aus Hydrazinodiessigsäure und $NaNO_2$ in wäßr. Lösung (BAILEY, READ, *Am. Soc.* **36**, 1759). — F: 225° (Zers.) (P., M.), 232° (Zers.) (FR.), 235—236° (Zers.) (B., R.), 247,5° (korr.) (Zers.) (S.). Elektrische Leitfähigkeit der wäßr. Lösungen der freien Säure und ihres Mononatriumsalzes: BACKER, *C.* **1915** II, 1179; die Säure erscheint in wäßr. Lösung einbasisch (BA.). — Iminodiessigsäure gibt beim Kochen mit absol. Salpetersäure Nitroiminodiessigsäure (FRANCHIMONT, DUBSKY, *R.* **36**, 99; *C.* **1912** II, 1428). Gibt bei Einw. von Methanol und HCl Iminodiessigsäuredimethylester und eine geringe Menge 2.5-Dioxo-piperazin-diessigsäure-(1.4)-dimethylester (DUBSKY, BLUMER, *B.* **52**, 221). Gibt mit Methylsenföl 3-Methyl-2-thio-hydantoin-essigsäure-(1); Phenylsenföl reagiert analog (BAILEY, SNYDER, *Am. Soc.* **37**, 941). — $CuC_4H_5O_4N$. Hellblaue Krystalle (SIEGFRIED, *H.* **73**, 198; *C.* **1910** II, 1805). — $CuC_4H_5O_4N + NH_3 + 3H_2O$. Dunkelviolette Nadeln (DUBSKY, SPRITZMANN, *J. pr.* [2] **96**, 116). — $HgC_4H_5O_4N$. Blättchen; sehr wenig löslich in Wasser (FRANZEN, *J. pr.* [2] **86**, 147). — $C_4H_7O_4N + HCl$. Krystalle. Sintert bei 200°; F: 238° (Zers.) (FR.). — $C_4H_7O_4N + HNO_3$. F: 130—135°; zersetzt sich von 145° an; unlöslich in Äther, Benzol und Essigester, leicht löslich in Wasser (FRANCHIMONT, DUBSKY, *R.* **36**, 99).

Iminodiessigsäuredimethylester, Diglykolamidsäuredimethylester $C_6H_{11}O_4N = HN(CH_2\cdot CO_2\cdot CH_3)_2$ *(S. 366)*. *B.* Das Hydrochlorid entsteht beim Kochen von Iminodiessigsäuredinitril mit methylalkoholischer Salzsäure (DUBSKY, GRÄNACHER, *B.* **50**, 1693). Aus Semicarbazinodiessigsäuredimethylester bei Einw. von salpetriger Säure (BAILEY, READ, *Am. Soc.* **36**, 1753; vgl. a. B., SNYDER, *Am. Soc.* **37**, 942). — Kp_{33}: 126° (D., G.). — Gibt beim Kochen mit absol. Salpetersäure Nitroiminodiessigsäuredimethylester (FRANCHIMONT, DUBSKY, *R.* **36**, 103; *C.* **1912** II, 1428). Gibt beim Erhitzen mit Anilin auf 130—140° 2.5-Dioxo-piperazin-diessigsäure-(1.4)-dianilid und Iminodiessigsäuredianilid (D., G.). — $C_6H_{11}O_4N + HI$. Platten (aus Methanol + Äther); zersetzt sich bei 185° (F., D., *R.* **36**, 94). — $C_6H_{11}O_4N + HNO_3$. Nadeln (aus HNO_3 + absol. Alkohol). F: 198—199°; löslich in heißem absolutem Alkohol, sehr wenig löslich in Essigester (F., D.).

Iminodiessigsäurediäthylester, Diglykolamidsäurediäthylester $C_8H_{15}O_4N = HN(CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5)_2$ *(S. 366)*. *B.* Aus Iminodiessigsäuredinitril beim Erhitzen mit alkoh. Salzsäure (CURTIUS, *J. pr.* [2] **96**, 215). — Kp_{16}: 128°. $D^{16.4}$: 1,0851. Leicht löslich in Wasser, Alkohol, Äther, Benzol und Aceton.

Iminodiessigsäuremonoamid, Diglykolamidsäuremonoamid $C_4H_8O_3N_2 = HO_2C\cdot CH_2\cdot NH\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH_2$ *(S. 366)*. *B.* Aus Iminodiessigsäurediamid durch Leberferment (aus Mäuseleber) in Gegenwart von 0,2%iger Sodalösung bei 37—40° (BERGELL, *H.* **99**, 151, 157).

Iminodiessigsäurediamid, Diglykolamidsäurediamid $C_4H_9O_2N_3 = HN(CH_2\cdot CO\cdot NH_2)_2$ *(S. 367)*. *B.* Das Hydrochlorid entsteht aus Glycinamid oder Glycinamidcarbonat in wäßrig-alkoholischer oder wäßriger Lösung und Chloracetamid (BERGELL, *H.* **97**, 303; **99**, 153). — Gibt beim Erhitzen mit absol. HNO_3 Nitroiminodiessigsäure (FRANCHIMONT, DUBSKY, *R.* **36**, 104; *C.* **1912** II, 1428). Wird beim Kochen mit überschüssiger Natronlauge zu Iminodiessigsäure verseift (B.). — $C_4H_9O_2N_3 + HCl$. F: 238—240°; schmeckt säuerlich bitterlich (B.). — $C_4H_9O_2N_3 + HNO_3$. Blättchen; F: 206° (Zers.). Liefert mit absol. Salpetersäure in der Kälte Nitroiminodiessigsäurediamid (FR., D.).

Iminodiessigsäure-bis-allylamid, Diglykolamidsäure-bis-allylamid $C_{10}H_{17}O_2N_3 = HN(CH_2\cdot CO\cdot NH\cdot CH_2\cdot CH:CH_2)_2$ (?). *B.* Aus Chloracetylallylamin und flüssigem Ammoniak im Rohr (HARRIES, PETERSEN, *B.* **43**, 637). — Krystalle. $Kp_{0,19}$: 187°.

Iminodiessigsäuredinitril, Diglykolamidsäuredinitril $C_4H_5N_3 = HN(CH_2\cdot CN)_2$ *(S. 367)*. *B.* Aus dimolekularem Methylenaminoacetonitril (Ergw. Bd. II, S. 37) und HCN in Gegenwart von konz. Salzsäure bei Zimmertemperatur (BAILEY, SNYDER, *Am. Soc.* **37**, 938; B., LOCHTE, *Am. Soc.* **39**, 2443). — F: 75° (B., S.), 77° (DUBSKY, BLUMER, *B.* **52**, 223). — Gibt bei der Einwirkung von absol. HNO_3 Nitroiminodiessigsäuredinitril (FRANCHIMONT, DUBSKY, *R.* **36**, 106; *C.* **1912** II, 1428). Gibt mit KCNO in Eisessig (nicht isoliertes) Hydantoinessigsäure-(1)-nitril (B., S.). — $C_4H_5N_3 + HNO_3$. Nadeln (aus Alkohol + Äther). F: 134—135° (B., S.), 130—140° (Zers.) (FR., D.). Sehr leicht löslich in Wasser, löslich in Methanol und Aceton, schwer in kaltem Äthylalkohol, Äther und Benzol (FR., D.).

Iminodiessigsäuredihydrazid, Diglykolamidsäuredihydrazid $C_4H_{11}O_2N_5 = HN(CH_2\cdot CO\cdot NH\cdot NH_2)_2$. *B.* Aus Diglykolamidsäurediäthylester und Hydrazinhydrat

(CURTIUS, *J. pr.* [2] **96**, 217). — Tafeln, Blättchen oder Nadelbüschel (aus 90%igem Alkohol). F: 133°. Leicht löslich in Wasser, sehr wenig in Alkohol, unlöslich in Äther. — Reduziert ammoniakalische Silberlösung und FEHLINGsche Lösung. — $C_4H_{11}O_2N_5 + 3HCl$. Leicht löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol und Äther. Bläht sich beim Erhitzen gegen 100° auf.

N.N'-Diisopropyliden-iminodiessigsäuredihydrazid, N.N'-Diisopropyliden-diglykolamidsäuredihydrazid $C_{10}H_{19}O_2N_5 = HN[CH_2\cdot CO\cdot NH\cdot N:C(CH_3)_2]_2$. *B.* Aus Iminodiessigsäuredihydrazid (S. 481) und Aceton (CURTIUS, *J. pr.* [2] **96**, 218). — Stäbchen (aus verd. Aceton). F: 176°. Leicht löslich in Wasser und heißem Alkohol, unlöslich in Äther.

Iminodiessigsäurediazid, Diglykolamidsäurediazid $C_4H_5O_2N_7 = HN(CH_2\cdot CO\cdot N_3)_2$. *B.* Das Nitrit entsteht in geringer Menge aus dem Trihydrochlorid des Diglykolamidsäuredihydrazids und Natriumnitrit in wäßr. Lösung (CURTIUS, *J. pr.* [2] **96**, 231). — $C_4H_5O_2N_7 + HNO_2$. Nadeln (aus Äther). Verpufft beim Erhitzen. Zersetzt sich beim Aufbewahren.

Methyliminodiessigsäuredimethylester, Methyldiglykolamidsäuredimethylester $C_7H_{13}O_4N = CH_3\cdot N(CH_2\cdot CO_2\cdot CH_3)_2$. *B.* Durch tropfenweise Zugabe von Iminodiessigsäuredimethylester zu Dimethylsulfat bei 110° (DUBSKY, *B.* **49**, 1038; FRANCHIMONT, D., *R.* **36**, 95). Aus Methyliminodiessigsäure und methylalkoholischer Salzsäure (FR., D.). — Kp_{13}: 114,5—115,5°; Kp_{33-34}: 126—128,5°.

Methyliminodiessigsäurediamid, Methyldiglykolamidsäurediamid $C_5H_{11}O_2N_3 = CH_3\cdot N(CH_2\cdot CO\cdot NH_2)_2$. *B.* Aus Methyliminodiessigsäuredimethylester und methylalkoholischem Ammoniak bei 0° (FRANCHIMONT, DUBSKY, *R.* **36**, 95; *C.* **1912** II, 1428; D., *B.* **49**, 1039). — Krystalle (aus Methanol). F: 168—169°. Leicht löslich in Methanol, absol. Äthylalkohol, kaltem Wasser; sehr wenig löslich in kaltem Essigester, Aceton, Äther, Petroläther, Chloroform und Benzol. — Gibt beim Erhitzen im Vakuum auf ca. 200° 2.6-Dioxo-4-methyl-piperazin (Syst. No. 3587). — $C_5H_{11}O_2N_3 + HCl$. Nadeln. F: 190—200° (Zers.) (FR., D.). — $C_5H_{11}O_2N_3 + HNO_3$. Nadeln. Zersetzt sich bei 178—180° (FR., D.).

Äthyliminodiessigsäuredimethylester, Äthyldiglykolamidsäuredimethylester $C_8H_{15}O_4N = C_2H_5\cdot N(CH_2\cdot CO_2\cdot CH_3)_2$. *B.* Aus Iminodiessigsäuredimethylester und Diäthylsulfat auf dem Wasserbade (DUBSKY, BLUMER, *B.* **52**, 222). — Kp_8: 111—113°.

Äthyliminodiessigsäurediamid, Äthyldiglykolamidsäurediamid $C_6H_{13}O_2N_3 = C_2H_5\cdot N(CH_2\cdot CO\cdot NH_2)_2$. *B.* Aus Äthyliminodiessigsäurediäthylester und methylalkoholischem Ammoniak bei 0° (DUBSKY, BLUMER, *B.* **52**, 223). — Krystalle (aus Alkohol). F: 137—140°. — Gibt beim Erhitzen auf 250° unter 10 mm Druck 2.6-Dioxo-4-äthyl-piperazin (Syst. No. 3587). — $C_6H_{13}O_2N_3 + HCl$. Nadeln. F: 206—208°. — $C_6H_{13}O_2N_3 + HNO_3$. Nadeln. F: 172° (Zers.).

Acetyliminodiessigsäurediamid, Acetyldiglykolamidsäurediamid $C_6H_{11}O_3N_3 = CH_3\cdot CO\cdot N(CH_2\cdot CO\cdot NH_2)_2$ *(S. 368)*. Geht bei trockner Destillation mit Sand und Glaspulver bei 230° unter 15—20 mm Druck in 2.6-Dioxo-4-acetyl-piperazin (Syst. No. 3587) über (FRANCHIMONT, DUBSKY, *R.* **36**, 91).

Acetyliminodiessigsäure-bis-[acetyl-hydrazid] $C_{10}H_{17}O_5N_5 = CH_3\cdot CO\cdot N(CH_2\cdot CO\cdot NH\cdot NH\cdot CO\cdot CH_3)_2$. *B.* Aus Iminodiessigsäuredihydrazid und Acetanhydrid (CURTIUS, *J. pr.* [2] **96**, 223). — Krystalle (aus Alkohol). F: 204—205° (Zers.). Löslich in Alkohol, Eisessig und Wasser.

[α-Brom-isocapronyl]-iminodiessigsäurediamid $C_{10}H_{18}O_3N_3Br = (CH_3)_2CH\cdot CH_2\cdot CHBr\cdot CO\cdot N(CH_2\cdot CO\cdot NH_2)_2$. *B.* Aus dem Carbonat des Iminodiessigsäurediamids und α-Brom-isocapronsäurebromid in $NaHCO_3$-Lösung unter Kühlung (BERGELL, *H.* **97**, 306). — Tafeln (aus verd. Alkohol). F: 108—110° (unkorr.). — Wird durch wäßr. Ammoniak sehr langsam angegriffen.

Carbaminyl-iminodiessigsäuredimethylester, Ureidodiessigsäuredimethylester $C_7H_{12}O_5N_2 = H_2N\cdot CO\cdot N(CH_2\cdot CO_2\cdot CH_3)_2$. *B.* Beim Aufbewahren von Nitroso-semicarbazinodiessigsäuredimethylester über H_2SO_4 unter Luftzutritt (BAILEY, SNYDER, *Am. Soc.* **37**, 944). Aus salzsaurem Iminodiessigsäuredimethylester und KCNO in konz. wäßr. Lösung (B., S.). — Prismen (aus Alkohol). F: 145°. Schwer löslich in Äther, Petroläther und Benzol, sonst leicht löslich. — Gibt beim Erhitzen auf 170° oder bei der Einw. von Natriummethylat in Methanol Hydantoin-essigsäure-(1)-methylester, mit Natriumäthylat den entsprechenden Äthylester.

Carbaminyl-iminodiessigsäurediäthylester, Ureidodiessigsäurediäthylester $C_9H_{16}O_5N_2 = H_2N\cdot CO\cdot N(CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5)_2$. *B.* Analog dem Dimethylester (BAILEY, SNYDER, *Am. Soc.* **37**, 945). — Prismen (aus Chloroform + Petroläther). F: 80°. Leicht löslich außer in Äther und Petroläther.

Triglykolamidsäure $C_6H_9O_6N = N(CH_2\cdot CO_2H)_3$ *(S. 369)*. *B.* Bei der Einw. von wäßr. KCN-Lösung auf Formaldehydlösung bei einer 30° nicht übersteigenden Temperatur (FRANZEN, *J. pr.* [2] **86**, 143; POLSTORFF, MEYER, *B.* **45**, 1908). Aus Chloressigsäure beim

Schmelzen mit Zinkchlorid-Ammoniak (CURTIUS, *J. pr.* [2] **96**, 213). Aus Glykokoll bei einmonatiger Einw. von $HgCl_2$ in Wasser bei ca. 37° (SIEGFRIED, *H.* **73**, 202). Beim 2-stdg. Erhitzen von Hydrazinodiessigsäure mit ca. 30%iger Schwefelsäure im Rohr auf 150° (BAILEY, READ, *Am. Soc.* **36**, 1759). — Bräunt sich bei 220°; F: 239° (Zers.) (P., M.), 241—242° (Zers.) (FR.), 242° (Zers.) (DUBSKY, WENSINK, *B.* **49**, 1042), 246° (Zers.) (B., R.), 258—259° (Zers.) (korr.) (S.). 1 g Säure löst sich in etwa 30 cm³ siedendem Wasser (FR.). — $CuC_6H_7O_6N$. Hellblaues krystallinisches Pulver (DUBSKY, SPRITZMANN, *J. pr.* [2] **96**, 121). — $Cu_3(C_6H_6O_6N)_2 + 7H_2O$. Hellblaugrüne Nädelchen (D., SP.). — $Cu_3(C_6H_6O_6N)_2 + 5NH_3 + 4H_2O$. Violettstichig hellblaue Krystallkrusten (D., SP.). — $AgC_6H_8O_6N$. Glänzende Nadeln (FR.).

Triglykolamidsäuretriäthylester $C_{12}H_{21}O_6N = N(CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5)_3$ *(S. 370)*. *B.* Beim Sättigen einer absolut-alkoholischen Lösung von Triglykolamidsäure mit HCl (CURTIUS, *J. pr.* [2] **96**, 232). Durch Kochen von Triglykolamidsäure mit absol. Alkohol und konz. Schwefelsäure (POLSTORFF, MEYER, *B.* **45**, 1910). — Kp_{14-15}: 182—183° (C.); Kp_{16}: 180° (P., M.); Kp_{18}: 193° (DUBSKY, WENSINK, *B.* **49**, 1042).

Triglykolamidsäuretriamid $C_6H_{12}O_3N_4 = N(CH_2\cdot CO\cdot NH_2)_3$ *(S. 370)*. Zersetzt sich bei 205—206° (DUBSKY, WENSINK, *B.* **49**, 1042).

Triglykolamidsäuretrinitril $C_6H_6N_4 = N(CH_2\cdot CN)_3$ *(S. 370)*. Zur Darstellung vgl. CURTIUS, *J. pr.* [2] **96**, 232. — F: 125° (DUBSKY, WENSINK, *B.* **49**, 1042).

Triglykolamidsäuretrihydrazid $C_6H_{15}O_3N_7 = N(CH_2\cdot CO\cdot NH\cdot NH_2)_3$. *B.* Beim Erhitzen von Triglykolamidsäuretriäthylester mit Hydrazinhydrat (CURTIUS, *J. pr.* [2] **96**, 233). — Hygroskopische glasige Masse. Sehr leicht löslich in Wasser, unlöslich in absol. Alkohol und Äther. — $C_6H_{15}O_3N_7 + 4HCl$. Sehr hygroskopische Masse. Löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol und Äther. Zersetzt sich beim Erhitzen.

N.N'.N''-Triisopropyliden-triglykolamidsäuretrihydrazid $C_{15}H_{27}O_3N_7 = N[CH_2\cdot CO\cdot NH\cdot N:C(CH_3)_2]_3$. *B.* Aus Triglykolamidsäuretrihydrazid (s. o.) und Aceton (CURTIUS, *J. pr.* [2] **96**, 233). — Stäbchen (aus Aceton + Wasser). F: 205° (Zers.). Leicht löslich in Alkohol, unlöslich in Äther.

Triglykolamidsäuretriazid $C_6H_6O_3N_{10} = N(CH_2\cdot CO\cdot N_3)_3$. *B.* Aus salzsaurem Triglykolamidsäuretrihydrazid (s. o.) und Natriumnitrit in Gegenwart von Wasser und Äther (CURTIUS, *J. pr.* [2] **96**, 234). — Sehr explosive Blättchen (aus Äther).

f) Derivate, die durch Kuppelung der Aminogruppe mit Oxocarbonsäuren entstehen.

Diazoacetyl-aminoessigsäureäthylester, Diazoacetyl-glycinäthylester $C_6H_9O_3N_3 = N\!:\!N\!:\!CH\cdot CO\cdot NH\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ [1]). *B.* Aus salzsaurem Glycylglycinäthylester und $NaNO_2$ in Gegenwart von Natriumacetat in essigsaurer Lösung unter Eiskühlung (CURTIUS, DARAPSKY, *B.* **39**, 1375; C., WELDE, *B.* **43**, 869). — Gelbe Blätter (aus siedendem Alkohol). F: 107°; leicht löslich in Wasser, Alkohol, Chloroform und Benzol in der Wärme, schwer in kaltem Wasser und Äther, sehr wenig in Ligroin (C., D.). — Zersetzt sich bei längerem Erhitzen mit Wasser (C., D.). Gibt bei der Reduktion mit $FeSO_4$ in alkal. Lösung Hydrazin (C., D.). Beim Einleiten von NH_3 in eine wäßr. Suspension des Äthylesters unter Eiskühlung entsteht Diazoacetylglycinamid (C., THOMPSON, *B.* **39**, 1383); bei der Einw. von wäßr. Ammoniak ohne Kühlung (C., TH., *B.* **39**, 1385, 3398, 3781, 4140) bezw. beim Kochen mit Alkalien (C., TH., *B.* **39**, 3409; C., W., *B.* **43**, 876) entsteht 1.2.3-Triazolon-(5)-essigsäure-(1)-amid bezw. 1.2.3-Triazolon-(5)-essigsäure-(1). Bei kurzem Erwärmen mit Hydrazinhydrat in alkoh. Lösung entsteht Diazoacetylglycinhydrazid, bei längerer Einwirkungsdauer 1.2.3-Triazolon-(5)-essigsäure-(1)-hydrazid (C., W., *B.* **43**, 862, 864).

Diazoacetyl-aminoessigsäureamid, Diazoacetyl-glycinamid $C_4H_6O_2N_4 = N\!:\!N\!:\!CH\cdot CO\cdot NH\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Beim Sättigen einer wäßr. Suspension von Diazoacetylglycinäthylester mit NH_3 unter Eiskühlung (CURTIUS, THOMPSON, *B.* **39**, 1384, 3401). — Citronengelbe Blättchen (aus heißem Alkohol), Würfel (aus Wasser). F: ca. 160° (Zers.). Leicht löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Äther. — Liefert bei der Einw. von wäßr. Ammoniak bei Zimmertemperatur 1.2.3-Triazolon-(5)-essigsäure-(1)-amid (C., TH., *B.* **39**, 1386, 3398, 3781, 4140). Gibt in absol. Alkohol mit HI Jodacetylglycinamid (C., CALLAN, *B.* **43**, 2467).

Diazoacetyl-aminoessigsäurehydrazid, Diazoacetyl-glycinhydrazid $C_4H_7O_2N_5 = N\!:\!N\!:\!CH\cdot CO\cdot NH\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH\cdot NH_2$. *B.* Aus Diazoacetylglycinäthylester bei kurzem Erwärmen mit Hydrazinhydrat in alkoh. Lösung (CURTIUS, WELDE, *B.* **43**, 869). — Gelbe Blätter (aus absol. Alkohol). Färbt sich von 120° an dunkel, zersetzt sich bei 147°. Verpufft beim

[1]) **Vgl. die Anmerkung bei Diazomethan, Ergw. Bd. I, S. 318.**

Erhitzen auf dem Platinblech. Leicht löslich in Wasser, ziemlich in heißem Alkohol, schwer in kaltem Alkohol, Äther, Aceton (C., W.). — Wird von Natronlauge beim Erwärmen ohne Gasentwicklung entfärbt (C., W.). Reduziert Silberlösung in der Kälte (C., W.). Bei der Einw. von verd. Schwefelsäure entsteht Oxyacetylglycinhydrazid, bei längerem Kochen mit Schwefelsäure wird Hydrazin abgespalten (C., W.). Mit alkoh. Salzsäure entsteht das Hydrochlorid des Chloracetyl-glycinhydrazids (C., W.). Diazoacetylglycinhydrazid gibt in absol. Alkohol mit HI unter Kühlung Jodacetylglycinhydrazidhydrojodid, Jodacetylglycin-äthylhydrazid (?) und andere Produkte (C., CALLAN, *B.* **43**, 2458, 2464). Gibt beim Kochen mit Alkohol oder mit alkoh. Kalilauge das Hydrazinsalz bezw. das Kaliumsalz des 1.2.3-Triazolon-(5)-essigsäure-(1)-hydrazids (C., W.).

Jodacetylglycin-äthylhydrazid $C_6H_{12}O_2N_3I = CH_2I \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO \cdot N(C_2H_5) \cdot NH_2$ (?). *B.* Neben anderen Produkten aus Diazoacetyl-glycinhydrazid in absol. Alkohol und HI unter Kühlung (CURTIUS, CALLAN, *B.* **43**, 2465). — Mikroskopische Nadeln (aus Alkohol). F: 147—148°. Leicht löslich in warmem, schwer in kaltem Alkohol, unlöslich in Äther. — Gibt beim Kochen mit Wasser eine bei 102—104° unter Zersetzung schmelzende Substanz, die mit Benzaldehyd Jodacetylglycin-benzalhydrazid liefert.

N-Isopropyliden-diazoacetylaminoessigsäurehydrazid $C_7H_{11}O_2N_5 = N:N:CH \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot N:C(CH_3)_2$. *B.* Aus Diazoacetyl-glycinhydrazid in absol. Alkohol und Aceton auf dem Wasserbad (CURTIUS, WELDE, *B.* **43**, 871). — Hellgelbe Blättchen (aus Alkohol + Aceton). F: 178° (Zers.). Leicht löslich in heißem Alkohol, ziemlich schwer in Wasser, sehr wenig in kaltem Alkohol, Aceton und Äther.

β-[Carbäthoxymethyl-imino]-buttersäure-äthylester bezw. **β-[Carbäthoxymethyl-amino]-crotonsäure-äthylester** $C_{10}H_{17}O_4N = CH_3 \cdot C(:N \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5) \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ bezw. $CH_3 \cdot C(NH \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5):CH \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ s. *Hptw. Bd. III, S. 656.*

[β.β-Dicarbäthoxy-vinyl]-aminoessigsäureäthylester bezw. **[β.β-Dicarbäthoxy-äthyliden]-aminoessigsäureäthylester** $C_{12}H_{19}O_6N = C_2H_5 \cdot O_2C \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CH:C(CO_2 \cdot C_2H_5)_2$ bezw. $C_2H_5 \cdot O_2C \cdot CH_2 \cdot N:CH \cdot CH(CO_2 \cdot C_2H_5)_2$. *B.* Aus der Natriumverbindung des α.γ-Dicarboxy-glutaconsäuretetraäthylesters und Glycinäthylester-hydrochlorid in siedendem Alkohol (LEVY, *Soc.* **105**, 29). — Prismen (aus verd. Alkohol). F: 97—98°. Leicht löslich in Alkohol und Äther.

[β.β-Dicarbäthoxy-vinyl]-aminoessigsäureamid bezw. **[β.β-Dicarbäthoxy-äthyliden]-aminoessigsäureamid** $C_{10}H_{16}O_5N_2 = H_2N \cdot CO \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CH:C(CO_2 \cdot C_2H_5)_2$ bezw. $H_2N \cdot CO \cdot CH_2 \cdot N:CH \cdot CH(CO_2 \cdot C_2H_5)_2$. *B.* Aus dem Äthylester (s. o.) und konzentriertem wäßrigem Ammoniak (LEVY, *Soc.* **105**, 29). — Nadeln (aus Wasser). F: 180—181° (Zers.). Leicht löslich in siedendem Wasser und kalter konzentrierter Schwefelsäure.

g) Derivate, die durch Kuppelung der Aminogruppe mit Oxyaminen entstehen.

Tetramethylen-bis-aminoessigsäure $C_8H_{16}O_4N_2 = HO_2C \cdot CH_2 \cdot NH \cdot [CH_2]_4 \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. *B.* Man kocht Tetramethylen-bis-aminoessigsäurenitril mit Barytwasser (BAYER & Co., D. R. P. 272290; *C.* **1914** I, 1471; *Frdl.* **11**, 1159). — Krystalle (aus Wasser). — $CuC_8H_{14}O_4N_2$. Hellblaue Krystalle.

Tetramethylen-bis-aminoessigsäurenitril $C_8H_{14}N_4 = NC \cdot CH_2 \cdot NH \cdot [CH_2]_4 \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CN$. *B.* Aus salzsaurem Tetramethylendiamin, KCN und Formaldehyd in wäßr. Lösung (BAYER & Co., D. R. P. 272290; *C.* **1914** I, 1471; *Frdl.* **11**, 1159). — Krystalle (aus Alkohol). F: 57°.

[β-Methyl-tetramethylen]-bis-aminoessigsäure $C_9H_{18}O_4N_2 = HO_2C \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. *B.* Man kocht [β-Methyl-tetramethylen]-bis-aminoessigsäurenitril mit Barytwasser (BAYER & Co., D. R. P. 272290; *C.* **1914** I, 1471; *Frdl.* **11**, 1158). — Honiggelber Sirup.

[β-Methyl-tetramethylen]-bis-aminoessigsäurenitril $C_9H_{16}N_4 = NC \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CN$. *B.* Aus schwefelsaurem β-Methyl-tetramethylen-diamin, KCN und Formaldehyd in wäßr. Lösung (BAYER & Co., D. R. P. 272290; *C.* **1914** I, 1471; *Frdl.* **11**, 1159). — Hellgelbes Öl.

„Oxytrimethylenglycin" $C_7H_{14}O_5N_2 = HO \cdot CH(CH_2 \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO_2H)_2$. Über eine Verbindung, der nach KRAUSE (*B.* **51**, 136, 542, 1556; **52**, 1211; D. R. P. 311071; *C.* **1919** II, 421; *Frdl.* **13**, 752; *H.* **139**, 216) diese Konstitution zukommt, vgl. BERGMANN, JACOBSOHN, SCHOTTE, *H.* **131**, 21; B., *C.* **1924** I, 296; B., ENSSLIN, *H.* **145**, 194.

h) Derivate, die durch Kuppelung der Aminogruppe mit Glycin entstehen.

Aminoacetyl-aminoessigsäure, Glycylglycin $C_4H_8O_3N_2 = H_2N \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ *(S. 371)*. *B.* Aus 2.5-Dioxo-piperazin mit Barytlösung bei Zimmertemperatur (DERNBY,

Bio. Z. **81**, 166) oder in der Siedehitze (FRANZEN, FELLMER, *J. pr.* [2] **95**, 304). — Elektrolytische Dissoziationskonstante des Glycylglycins bei 18° als Säure k_s: ca. 10^{-8} bis 10^{-9}, als Base k_b: ca. 10^{-11} (EULER, *H.* **51**, 219; DERNBY, *Bio. Z.* **81**, 164; *C.* **1916** II, 1122). — Glycylglycin kondensiert sich mit reduzierenden Zuckern in warmer wäßriger Lösung unter Entwicklung von CO_2 zu humusähnlichen Substanzen (MAILLARD, *C. r.* **156**, 1159; *A. ch.* [9] **5**, 308). Liefert mit Cyanamid in wäßr. Lösung bei Gegenwart von etwas Ammoniak bei gewöhnlicher Temperatur Guanylglycylglycin (CLEMENTI, *G.* **45** I, 58; *R. A. L.* [5] **24**, 56). Wird durch Mercuriacetat in wäßr. Sodalösung gefällt und aus dem Niederschlag durch H_2S zu ca. 90% zurückgewonnen (NEUBERG, KERB, *Bio. Z.* **67**, 120). Kinetik der Spaltung des Glycylglycins durch Hefe-Erepsin und Darm-Erepsin: DERNBY, *Bio. Z.* **81**, 184; *C.* **1916** II, 1121. Glycylglycin wird durch viele Bakterien unter Glykokollbildung gespalten (SASAKI, *Bio. Z.* **41**, 178; **47**, 466; 472). Schicksal von Glycylglycin im Organismus nach Verfütterung: LEVENE, MEYER, *C.* **1910** I, 556. — $C_4H_8O_3N_2 + LiCl$. Luftbeständige Nädelchen; schmilzt noch nicht bei 250°; leicht löslich in Wasser, sehr wenig löslich in siedendem absolutem Alkohol (PFEIFFER, v. MODELSKI, *H.* **81**, 352). — Über ein Kupfersalz vgl. KOBER, SUGIURA, *J. biol. Chem.* **13**, 8; *Am.* **48**, 3834. — $2C_4H_8O_3N_2 + CaCl_2$. Luftbeständige Krystalle; leicht löslich in Wasser, sehr wenig in siedendem absol. Alkohol; bleibt beim Erhitzen bis 250° unverändert (PF., v. M., *H.* **81**, 351; **85**, 28). — $2C_4H_8O_3N_2 + 2HCl + PtCl_4 + 2H_2O$. Orangerote Krystalle, die bei 110° das Krystallwasser verlieren und sich bei 120° zersetzen (MAILLARD, *A. ch.* [9] **1**, 543).

Dimethylaminoacetylglycin-hydroxymethylat $C_7H_{16}O_4N_2 = (CH_3)_3N(OH)\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Das Anhydrid $C_7H_{14}O_3N_2$ entsteht beim Methylieren von Glycylglycinhydrochlorid mit Dimethylsulfat in alkal. Lösung (KOSSEL, EDLBACHER, *H.* **107**, 47). — Das Anhydrid bildet Krystalle (aus Alkohol). F: 141°. — Gibt beim Kochen mit verd. Schwefelsäure Glykokoll und Betain. — $C_7H_{14}O_3N_2 + AgNO_3$. Lichtempfindliche Krystalle. F: 180°. Leicht löslich in wasserhaltigem Alkohol. — $C_7H_{14}O_3N_2 + HCl + AuCl_3$. Gelbe Krystalle. F: 155°.

Methylenglycylglycin $C_5H_8O_3N_2 = CH_2{:}N\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Aus Glycylglycin und der äquimolekularen Menge Formaldehyd in Wasser (FRANZEN, FELLMER, *J. pr.* [2] **95**, 304). — Farbloses, etwas hygroskopisches Pulver mit $2H_2O$. Sehr leicht löslich in Wasser. — $Ba(C_5H_7O_3N_2)_2 + 4H_2O$. Farbloses Krystallpulver.

[d-α-Brom-isocapronyl]-glycylglycin $C_{10}H_{17}O_4N_2Br = (CH_3)_2CH\cdot CH_2\cdot CHBr\cdot CO\cdot NH\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Aus Glycinanhydrid und d-α-Brom-isocapronsäurechlorid in alkal. Lösung (ABDERHALDEN, FODOR, *B.* **49**, 564). — Blättchen (aus siedendem Essigester). Nadeln (aus absol. Alkohol oder Wasser). F: 130—132°. Ziemlich löslich in heißem Essigester, leicht in Alkohol. $[\alpha]_D^{20}$: $+47,01°$ (p = 4,4; in Alkohol), $+31,17°$ (p = 1,46; in Wasser), $+26,24°$ (p = 2,67; in 0,1 n-Natronlauge). — Gibt bei 4-tägigem Aufbewahren mit 25%igem Ammoniak bei Zimmertemperatur l-Leucyl-glycylglycin.

Guanidinoacetyl-aminoessigsäure, Guanylglycylglycin $C_5H_{10}O_3N_4 = H_2N\cdot C({:}NH)\cdot NH\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Aus Glycylglycin und Cyanamid in schwach ammoniakalischer Lösung (CLEMENTI, *G.* **45** I, 58; *R. A. L.* [5] **24** I, 56). — Mikrokrystallinische Nadeln. Bräunt sich bei 218—220°; zersetzt sich bei ca. 235°. Unlöslich in Alkohol und Äther, schwer löslich in Wasser.

Oxalyl-bis-glycylglycinäthylester $C_{14}H_{22}O_8N_4 = C_2H_5\cdot O_2C\cdot CH_2\cdot NH\cdot CO\cdot CH_2\cdot NH\cdot CO\cdot CO\cdot NH\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus salzsaurem Glycylglycinäthylester und Oxalylchlorid in siedendem Benzol (BORNWATER, *R.* **31**, 111; *C.* **1911** II, 441). — Blättchen (aus Wasser). F: 249—250° (Zers.). Fast unlöslich in kaltem Wasser.

Diazoacetyl-glycylglycinäthylester $C_8H_{12}O_4N_4 = N{:}N{:}CH\cdot CO\cdot NH\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus Diglycylglycinäthylester und salpetriger Säure in essigsaurer, Natriumacetat enthaltender Lösung (CURTIUS, THOMPSON, *B.* **39**, 1379). — Gelbe Prismen (aus heißem Alkohol). F: 159—160° (Zers.) (C., TH.), 156—158° (C., CALLAN, *B.* **43**, 2451). Ziemlich löslich in kaltem Wasser, unlöslich in Äther. — Wird durch verd. Mineralsäuren unter Stickstoffentwicklung zersetzt. Verhält sich gegen Ammoniak wie Diazoacetylglycinäthylester (S. 483).

Diglycylglycin $C_6H_{11}O_4N_3 = H_2N\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH\cdot CH_2\cdot CO_2H$ *(S. 374)*. Verbrennungswärme bei konstantem Volumen: 15732 Joule/g (im Vakuum) (WREDE, *Ph. Ch.* **75**, 93). — Beschleunigende Wirkung auf die Hydrolyse von Buttersäureäthylester und Olivenöl: FALK, NELSON, *Am. Soc.* **34**, 838. — Über ein Kupfersalz und sein Absorptionsspektrum vgl. KOBER, SUGIURA, *J. biol. Chem.* **13**, 9; *Am.* **48**, 399; K., HAW, *Am. Soc.* **38**, 465. — $C_6H_{11}O_4N_3 + CaCl_2 + 3H_2O$. Täfelchen. 2 Mol Krystallwasser entweichen bei 115—130°, das letzte Mol bei 160°; leicht löslich in Wasser mit schwach saurer Reaktion; unlöslich in Äther (PFEIFFER, v. MODELSKI, *H.* **85**, 29).

Diglycylglycinmethylester $C_7H_{13}O_4N_3 = H_2N\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot CH_3$ *(S. 375)*. Liefert beim Eindampfen der methylalkoholischen Lösung bei 35° unter 12 mm Druck Pentaglycylglycinmethylester neben einer amorphen, in Chloroform löslichen Masse (ABDERHALDEN, FODOR, *B.* **49**, 567).

Dimethylglycyl-glycylglycin-hydroxymethylat $C_9H_{19}O_5N_3 = (CH_3)_3N(OH)\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Durch 6-stdg. Erhitzen von Chloracetylglycylglycin mit Trimethylamin in Methanol auf 100° (ABDERHALDEN, KAUTZSCH, *H.* **75**, 20). — Wird beim Kochen mit konz. Salzsäure in Betain und Glykokoll gespalten. — $2C_9H_{18}O_4N_3\cdot Cl + PtCl_4$. Orangefarbige mikroskopische Tafeln oder Prismen. F: ca. 181° (korr.) (Zers.); unlöslich in Alkohol und Äther, sehr leicht löslich in Wasser.

Methylester des Dimethylglycyl-glycylglycin-hydroxymethylats $C_{10}H_{21}O_5N_3 = (CH_3)_3N(OH)\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Das Chloroplatinat entsteht durch Veresterung des Chloroplatinats des Dimethylglycyl-glycylglycin-hydroxymethylats mit methylalkoholischer Salzsäure (ABDERHALDEN, KAUTZSCH, *H.* **75**, 24). — $2C_{10}H_{20}O_4N_3\cdot Cl + PtCl_4$. Gelbe Nädelchen (aus Methanol). F: 215,5—216,5° (korr.) (Zers.). Leicht löslich in Wasser, sehr wenig in Methanol, unlöslich in Äther.

Äthylester des Dimethylglycyl-glycylglycin-hydroxymethylats $C_{11}H_{23}O_5N_3 = (CH_3)_3N(OH)\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus Dimethylglycyl-glycylglycin-hydroxymethylat und alkoh. Salzsäure (ABDERHALDEN, KAUTZSCH, *H.* **75**, 22). — $2C_{11}H_{22}O_4N_3\cdot Cl + PtCl_4$. Hell orangegelbe Blättchen.

Oxalyl-bis-diglycylglycinäthylester $C_{18}H_{28}O_{10}N_6 = [C_2H_5\cdot O_2C\cdot CH_2\cdot NH\cdot CO\cdot CH_2\cdot NH\cdot CO\cdot CH_2\cdot NH\cdot CO—]_2$. *B.* Aus salzsaurem Diglycylglycinäthylester und Oxalylchlorid in siedendem Benzol (BORNWATER, *R.* **31**, 112; *C.* **1911 II**, 441). — Blättchen (aus Wasser). F: ca. 302° (Zers.).

Guanyldiglycylglycin, Glykocyamylglycylglycin $C_7H_{13}O_4N_5 = H_2N\cdot C(:NH)\cdot NH\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Aus Diglycylglycin und Cyanamid in Gegenwart von NH_3 (CLEMENTI, *R. A. L.* [5] **25 I**, 808). — Nadeln. Sehr schwer löslich in Wasser.

Diazoacetyl-glycylglycinamid $C_6H_9O_3N_5 = N\colon N\colon CH\cdot CO\cdot NH\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Beim Einleiten von NH_3 in eine wäßr. Suspension des Äthylesters (S. 485) bis zur Lösung (CURTIUS, THOMPSON, *B.* **39**, 1384). — Hellgelbe Krystalle (aus Alkohol). F: 175° (Zers.). Reagiert mit NH_3 analog wie Diazoacetylglycinäthylester (S. 483).

Diazoacetyl-diglycylglycinäthylester $C_{10}H_{15}O_5N_5 = N\colon N\colon CH\cdot CO\cdot [NH\cdot CH_2\cdot CO]_2\cdot NH\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus salzsaurem Triglycylglycinäthylester und salpetriger Säure in essigsaurer, Natriumacetat enthaltender Lösung (CURTIUS, *B.* **37**, 1295). — Citronengelbe Täfelchen. F: 159° (Zers.). Ziemlich leicht löslich in Wasser, sehr wenig in Alkohol und Äther.

Diazoacetyl-diglycylglycinamid $C_8H_{12}O_4N_6 = N\colon N\colon CH\cdot CO\cdot [NH\cdot CH_2\cdot CO]_2\cdot NH\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Aus Diazoacetyl-diglycylglycinäthylester und 35%igem wäßrigem Ammoniak (CURTIUS, *B.* **37**, 1296). — Citronengelbe Täfelchen. F: ca. 240° (Zers.). Fast unlöslich in allen Lösungsmitteln.

Triglycylglycin $C_8H_{14}O_5N_4 = H_2N\cdot CH_2\cdot CO\cdot [NH\cdot CH_2\cdot CO]_2\cdot NH\cdot CH_2\cdot CO_2H$ *(S. 377)*. *B.* Man erhitzt eine Lösung von Glykokoll in möglichst wenig siedendem Wasser mit der 2,5-fachen Menge Glycerin 7 Stdn. auf 170—175°, verdünnt die erkaltete Masse mit Alkohol und entzieht dem Niederschlag 2.5-Dioxo-piperazin mit siedendem 80%igem Alkohol (MAILLARD, *C. r.* **153**, 1079; *A. ch.* [9] **1**, 544, 552; **2**, 245). — Zersetzt sich zwischen 230° und 280° (M.). Verbrennungswärme bei konstantem Volumen: 16119 Joule/g (im Vakuum) (WREDE, *Ph. Ch.* **75**, 94). Leicht löslich in siedendem Wasser, fast unlöslich in Alkohol (M.). — Wird von Diazomethan methyliert (HERZIG, LANDSTEINER, *Bio. Z.* **61**, 463). Gibt in alkal. Lösung mit Nickelchlorid eine goldgelbe, mit Kobaltnitrat eine rötlichbraune Färbung (M.). — Über ein Kupfersalz vgl.: KOBER, SUGIURA, *Am.* **48**, 383.

Triglycylglycinäthylester, „Biuretbase" $C_{10}H_{18}O_5N_4 = H_2N\cdot CH_2\cdot CO\cdot [NH\cdot CH_2\cdot CO]_2\cdot NH\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ *(S. 377)*. $C_{10}H_{18}O_5N_4 + HCl$. Nadeln (aus Alkohol). Schmilzt, rasch erhitzt, bei 196—196,5° (korr.) (MAILLARD, *A. ch.* [9] **1**, 554).

[d-α-Brom-isocapronyl]-triglycylglycin $C_{14}H_{23}O_6N_4Br = (CH_3)_2CH\cdot CH_2\cdot CHBr\cdot CO\cdot [NH\cdot CH_2\cdot CO]_3\cdot NH\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Aus d-α-Brom-isocapronsäurechlorid und Triglycylglycin in alkal. Lösung (ABDERHALDEN, FODOR, *B.* **49**, 566). — Blättchen (aus Wasser). F: 186—188°. Löslich in der 20-fachen Menge siedenden Wassers, fast unlöslich in heißem Alkohol und Äther. $[\alpha]_D^{20}$: +22,6° (in Wasser; p = 1,3), +25,5° (p = 3,2; in 0,1n-Natronlauge). — Gibt mit gesättigter Ammoniaklösung l-Leucyl-triglycylglycin.

Pentaglycylglycin $C_{12}H_{20}O_7N_6 = H_2N\cdot CH_2\cdot CO\cdot[NH\cdot CH_2\cdot CO]_4\cdot NH\cdot CH_2\cdot CO_2H$ *(S. 378)*. *B.* Durch längere Einw. von heißem Wasser auf ein Gemisch von 2.5-Dioxopiperazin und Triglycylglycin (MAILLARD, *A. ch.* [9] 1, 557).

Pentaglycylglycinmethylester $C_{13}H_{22}O_7N_6 = H_2N\cdot CH_2\cdot CO\cdot[NH\cdot CH_2\cdot CO]_4\cdot NH\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot CH_3$ *(S. 379)*. *B.* Beim Eindampfen einer methylalkoholischen Lösung von Diglycylglycinmethylester bei 35° unter 12 mm Druck (ABDERHALDEN, FODOR, *B.* **49**, 568). — Krystalle. Zersetzt sich, ohne zu schmelzen, bei 230—240°.

[d-α-Brom-isocapronyl]-pentaglycylglycin $C_{18}H_{29}O_8N_6Br = (CH_3)_2CH\cdot CH_2\cdot CHBr\cdot CO\cdot[NH\cdot CH_2\cdot CO]_5\cdot NH\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Aus [d-α-Brom-isocapronyl]-diglycylglycylchlorid und Diglycylglycin in schwach alkal. Lösung (ABDERHALDEN, FODOR, *B.* **49**, 570). Aus d-α-Brom-isocapronsäurechlorid und Pentaglycylglycin in schwach alkal. Lösung (A., F., *B.* **49**, 569). — Weiße Masse. Sintert bei ca. 230°, zersetzt sich bei 235—240° (unkorr.). Schwer löslich in Wasser, sehr wenig in Alkohol. $[\alpha]_D^{20}$: +19,0° (p = 2,9; in 0,1n-Natronlauge). — Gibt mit 25%igem Ammoniak l-Leucyl-pentaglycylglycin.

Oxyacetyl-glycylglycinhydrazid $C_6H_{12}O_4N_4 = HO\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH\cdot NH_2$. *B.* Aus Diazoacetyl-glycylglycinhydrazid durch Einw. von sehr verd. Salzsäure in der Kälte oder durch Kochen mit verd. Alkohol (CURTIUS, CALLAN, *B.* **43**, 2449, 2453). — Weißes Pulver. Beginnt sich bei 230° zu schwärzen, ist bei 240° vollständig verkohlt. Sehr leicht löslich in Wasser, fast unlöslich in heißem Alkohol und Äther.

Acetoxyacetyl-glycylglycinhydrazid $C_8H_{14}O_5N_4 = CH_3\cdot CO\cdot O\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH\cdot NH_2$. *B.* Aus Diazoacetyl-glycylglycinhydrazid mit Eisessig (CURTIUS, CALLAN, *B.* **43**, 2454). — Mikrokrystallines Pulver (aus verd. Alkohol). Zersetzt sich allmählich von 180° an. Sehr leicht löslich in Wasser und Eisessig, schwer in heißem Alkohol, fast unlöslich in Äther, Ligroin und Chloroform.

Diazoacetyl-glycylglycinhydrazid $C_6H_{10}O_3N_6 = N:N:CH\cdot CO\cdot NH\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH\cdot NH_2$. *B.* Aus Diazoacetylglycylglycinäthylester und Hydrazinhydrat in alkoh. Lösung auf dem Wasserbade (CURTIUS, CALLAN, *B.* **43**, 2452). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol + Wasser). Beginnt sich bei 160° zu zersetzen; F: 167° (Zers.). Sehr leicht löslich in Wasser, schwer in heißem absol. Alkohol, unlöslich in kaltem Alkohol und Äther. — Zersetzt sich beim Erwärmen in wäßr. Lösung. Gibt beim Kochen mit wäßr. Alkohol oder mit sehr verd. Salzsäure in der Kälte Oxyacetylglycylglycinhydrazid. Beim Einleiten von HCl in die alkoh. Suspension von Diazoacetylglycylglycinhydrazid entsteht unter Stickstoffentwicklung ein weißes Pulver. (F: 172—174°. Leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol) (C., C., *B.* **43**, 2460). Verhält sich gegen alkoh. Kalilauge analog dem Diazoacetylglycinhydrazid (S. 483).

i) Derivate, die durch Kuppelung der Aminogruppe mit anorganischen Säuren entstehen.

Isäthionylaminoessigsäure, Isäthionylglycin $C_4H_9O_5NS = HO\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot SO_2\cdot NH\cdot CH_2\cdot CO_2H$(?). *B.* Beim Erhitzen äquimolekularer Mengen Isäthionsäure und Glykokoll auf 140° (SALKOWSKI, *H.* **101**, 1). — Schmilzt noch nicht bei 260°. Leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol, unlöslich in Äther. — Wird durch verd. Natronlauge allmählich in die Komponenten gespalten. Beim Erhitzen mit Na_2CO_3 entstehen Na_2S, Na_2SO_3, Na_2SO_4. — $CuC_4H_7O_5NS$. Blaue Krystalle. Sehr wenig löslich in Alkohol.

Methionyl-bis-glycinäthylester $C_9H_{18}O_8N_2S_2 = CH_2(SO_2\cdot NH\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5)_2$ *(S. 380)*. Leicht löslich in Alkohol und Essigester, schwer in Benzol (SCHROETER, *A.* **418**, 215). — Wird durch Kochen mit Alkalien verseift.

Nitrosoiminodiessigsäure, Nitrosodiglykolamidsäure $C_4H_6O_5N_2 = ON\cdot N(CH_2\cdot CO_2H)_2$ *(S. 380)*. *B.* Beim Sättigen einer wäßr. Suspension von Diglykolamidsäure mit Stickoxyden (DUBSKY, SPRITZMANN, *J. pr.* [2] **96**, 106). — Sechseckige Tafeln (aus Alkohol oder Äther). F: 146—148°. — $(NH_4)_2C_4H_4O_5N_2 + \frac{1}{2}H_2O$. Mikrokrystallinisch (aus Wasser). — $CuC_4H_4O_5N_2 + 2\frac{1}{2}H_2O$. Hellblaugrüne Krystalle (D., SP., *J. pr.* [2] **96**, 116). — $CuC_4H_4O_5N_2 + 2NH_3 + 2H_2O$. Violettblaue Krystallkruste. — $ZnC_4H_4O_5N_2 + 2H_2O$. Krystalle.

Nitrosoiminodiessigsäure-diäthylester, Nitrosodiglykolamidsäure-diäthylester $C_8H_{14}O_5N_2 = ON\cdot N(CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5)_2$ *(S. 380)*. Dickes gelbes Öl. Kp_{14}: 175° (CURTIUS, *J. pr.* [2] **96**, 223). D^{15}: 1,1768. Schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol und Äther.

Nitrosoiminodiessigsäure-diamid, Nitrosodiglykolamidsäure-diamid $C_4H_8O_3N_4 = ON\cdot N(CH_2\cdot CO\cdot NH_2)_2$. *B.* Aus Nitrosoiminodiessigsäure-diäthylester und alkoh. Ammoniak (CURTIUS, *J. pr.* [2] **96**, 225). — Gelbe Tafeln (aus Methanol). F: 153°. Leicht löslich in Wasser und heißem Alkohol. Die wäßr. Lösung reagiert alkalisch.

Nitrosoiminodiessigsäure-dinitril, Nitrosodiglykolamidsäure-dinitril $C_4H_4ON_4 = ON\cdot N(CH_2\cdot CN)_2$. *B.* Aus Iminodiessigsäuredinitril durch Einw. von Natriumnitrit und

Schwefelsäure (BAILEY, SNYDER, *Am. Soc.* **37**, 939) oder von Stickoxyden in Äther (CURTIUS, *J. pr.* [2] **96**, 214). — Hellgelbe Prismen (aus Essigester + Petroläther oder aus Benzol). F: 38° (B., S.), 43° (C.).

N.N'-Diisopropyliden-nitrosoiminodiessigsäure-dihydrazid, N.N'-Diisopropyliden-nitrosodiglykolamidsäure-dihydrazid $C_{10}H_{18}O_3N_6$ = $ON\cdot N[CH_2\cdot CO\cdot NH\cdot N:C(CH_3)_2]_2$. *B.* Aus Nitrosoiminodiessigsäuredihydrazid beim Erwärmen mit Aceton (CURTIUS, *J. pr.* [2] **96**, 226). — Nadeln (aus Aceton). F: 232° (Zers.). Löslich in Alkohol und Wasser.

N.N'-Diacetyl-nitrosoiminodiessigsäure-dihydrazid, N.N'-Diacetyl-nitrosodiglykolamidsäure-dihydrazid $C_8H_{14}O_5N_6 = ON\cdot N(CH_2\cdot CO\cdot NH\cdot NH\cdot CO\cdot CH_3)_2$. *B.* Aus Nitrosoiminodiessigsäuredihydrazid und Essigsäureanhydrid auf dem Wasserbad (CURTIUS, *J. pr.* [2] **96**, 225). — Mikroskopische Krystalle (aus Alkohol + Wasser). F: 213—214° (Zers.).

Nitrosoiminodiessigsäure-diazid, Nitrosodiglykolamidsäure-diazid $C_4H_4O_3N_8 = ON\cdot N(CH_2\cdot CO\cdot N_3)_2$ *(S. 380)*. Unlöslich in Wasser; verpufft beim Erhitzen (CURTIUS, *J. pr.* [2] **96**, 226).

Nitroiminodiessigsäure, Nitrodiglykolamidsäure $C_4H_6O_6N_2 = O_2N\cdot N(CH_2\cdot CO_2H)_2$. *B.* Bei kurzem Kochen von Iminodiessigsäure mit absol. Salpetersäure (FRANCHIMONT, DUBSKY, *R.* **36**, 99; *C.* **1912** II, 1428). — Krystalle (aus Essigester). F: 148—155° (Zers.). Löslich in Wasser, Methanol, Äthylalkohol, Aceton und Essigester, unlöslich in Chloroform und Benzol. — Gibt mit α-Naphthylamin und Zink in Essigsäure einen Farbstoff. — $(NH_4)_2C_4H_4O_6N_2 + H_2O$. Blättchen (aus Wasser) (DUBSKY, SPRITZMANN, *J. pr.* [2] **96**, 108). — $KC_4H_5O_6N_2$. Prismen (aus Wasser) (FR., D., *R.* **36**, 101). — $K_2C_4H_4O_6N_2 + H_2O$. Tafeln (aus Wasser + Alkohol); zersetzt sich explosionsartig bei 195° (FR., D.). — $CuC_4H_4O_6N_2 + 2H_2O$. Grünliches mikrokrystallinisches Pulver; explodiert beim Erhitzen (D., SP., *J. pr.* [2] **96**, 117). — $CuC_4H_4O_6N_2 + 2NH_3 + H_2O$. Violettblau (D., SPR., *J. pr.* [2] **96**, 118). — $Ag_2C_4H_4O_6N_2$. Weißer Niederschlag; explodiert beim Erhitzen (D., SP., *J. pr.* [2] **96**, 108). — $BaC_4H_4O_6N_2 + 2H_2O$. Krystalle (D., SP., *J. pr.* [2] **96**, 109). — $ZnC_4H_4O_6N_2$. Explosive Krystalle (D., SP., *J. pr.* [2] **96**, 109).

Nitroiminodiessigsäure-dimethylester, Nitrodiglykolamidsäure-dimethylester $C_6H_{10}O_6N_2 = O_2N\cdot N(CH_2\cdot CO_2\cdot CH_3)_2$. *B.* Bei kurzem Kochen des Nitrats des Iminodiessigsäuredimethylesters mit absol. Salpetersäure (FRANCHIMONT, DUBSKY, *R.* **36**, 103; *C.* **1912** II, 1428). — Schuppen (aus Essigester). Erweicht bei 57°; F: 63,5°. Löslich in Essigester und Alkohol, schwer löslich in kaltem Wasser, sehr wenig in Äther. — Gibt bei Einw. von α-Naphthylamin und Zink in Essigsäure einen Farbstoff.

Nitroiminodiessigsäure-diamid, Nitrodiglykolamidsäure-diamid $C_4H_8O_4N_4 = O_2N\cdot N(CH_2\cdot CO\cdot NH_2)_2$. *B.* Aus dem Nitrat des Iminodiessigsäurediamids und absol. HNO_3 bei Zimmertemperatur (FRANCHIMONT, DUBSKY, *R.* **36**, 104). — Plättchen. Beginnt sich bei 190° zu bräunen, zersetzt sich bei 218°.

Nitroiminodiessigsäure-dinitril, Nitrodiglykolamidsäure-dinitril $C_4H_4O_2N_4 = O_2N\cdot N(CH_2\cdot CN)_2$. *B.* Aus dem Nitrat des Iminodiessigsäuredinitrils und absol. Salpetersäure bei Zimmertemperatur (FRANCHIMONT, DUBSKY, *R.* **36**, 106; *C.* **1912** II, 1428). — Nadeln (aus wasserfreiem Benzol). Beginnt bei 98° zu erweichen; F: 104—105° (geringe Zers.). Schwer löslich in Benzol, Äther, Alkohol und Essigester, sehr wenig in Wasser und Chloroform, unlöslich in Petroläther.

Derivate der Aminothioessigsäure.

Carbäthoxyamino-thioessigsäureamid, Carbäthoxy-thioglycinamid $C_5H_{10}O_2N_2S = C_2H_5\cdot O_2C\cdot NH\cdot CH_2\cdot CS\cdot NH_2$. *B.* Aus Carbäthoxyaminoessigsäurenitril, alkoh. Ammoniak und H_2S bei 0° (JOHNSON, BURNHAM, *Am.* **47**, 236). — Würfel (aus Alkohol). F: 118°. Löslich in Benzol, unlöslich in Äther (J., B.). — Gibt mit der berechneten Menge verd. Natronlauge 4-Thio-hydantoin (J., CHERNOFF, *Am. Soc.* **34**, 1210). Gibt mit ω-Brom-acetophenon in alkoh. Lösung das Hydrobromid des 2-Carbäthoxyaminomethyl-4-phenyl-thiazols (J., B.).

Ureidothioessigsäureamid, Carbaminylthioglycinamid, Hydantoinsäurethioamid $C_3H_7ON_3S = H_2N\cdot CO\cdot NH\cdot CH_2\cdot CS\cdot NH_2$. *B.* Aus Hydantoinsäurenitril, konzentriertem alkoholischem Ammoniak und H_2S bei 0° (JOHNSON, BURNHAM, *Am.* **47**, 241). — Prismen (aus 95%igem Alkohol oder Wasser). F: 190—191° (Zers.). Löslich in kalter Natronlauge. — Gibt in Alkohol mit ω-Brom-acetophenon das Hydrobromid des 2-Ureidomethyl-4-phenyl-thiazols.

Thioglycylthioglycinamid $C_4H_9N_3S_2 = H_2N\cdot CH_2\cdot CS\cdot NH\cdot CH_2\cdot CS\cdot NH_2$. *B.* Aus Aminoessigsäurenitril und H_2S in alkoh. Ammoniak bei 0° (JOHNSON, BURNHAM, *J. biol. Chem.* **9**, 457). — Dunkelbraunes Pulver. Sintert bei 70°; F: 89—95° (Zers.). Unlöslich in 95%igem Alkohol und Wasser, löslich in kalter verd. Natronlauge mit roter Farbe. — Zersetzt sich beim Erhitzen mit Wasser.

3. Aminoderivate der Propionsäure $C_3H_6O_2 = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$.

α-Amino-propionsäuren und ihre Abkömmlinge.

1-Amino-äthan-carbonsäuren-(1), α-Amino-propionsäuren, Alanine[1] $C_3H_7O_2N = H_2N \cdot CH(CH_3) \cdot CO_2H$ *(S. 381).*

a) ***Rechtsdrehende α-Amino-propionsäure, d-Alanin, natürliches Alanin*** $C_3H_7O_2N = H_2N \cdot CH(CH_3) \cdot CO_2H$ *(S. 381). V.* Im Pilz Cortinellus Shiitake (YOSHIMURA, KANAI, *H.* **86**, 182). Im getrockneten Kabeljau (Gadus Brandtii) (Y., K., *H.* **88**, 351). Im wäßr. Extrakt des Fleisches vom Barsch (Pagrus major) und von Krabben (SUZUKI, *C.* **1913** I, 1042). Die Angaben über das Vorkommen im LIEBIGschen Fleischextrakt beziehen sich auf β-Amino-propionsäure (ENGELAND, *Z. Nahr.-Genußm.* **16**, 663; *C.* **1909** I, 566; GULEWITSCH, *H.* **73**, 445 Anm. 2; MICKO, *Z. Nahr.-Genußm.* **27** [1914], 498). — *B.* Bei der Durchblutung der überlebenden Leber unter Zusatz von milchsaurem oder brenztraubensaurem Ammonium zur Durchströmungsflüssigkeit (EMBDEN, SCHMITZ, *Bio. Z.* **29**, 425; **38**, 399; vgl. auch FELLNER, *Bio. Z.* **38**, 414). Zusammenstellungen über Ausbeuten an d-Alanin bei der Hydrolyse verschiedener Eiweißstoffe: E. ABDERHALDEN, Biochemisches Handlexikon, Bd. IV [Berlin 1911], S. 486; Bd. IX [1915], S. 92; Bd. XI [1924], S. 107; F. HOPPE-SEYLER, H. THIERFELDER, Handbuch der physiologisch- und pathologisch-chemischen Analyse, 9. Aufl. [Berlin 1924], S. 596, 598. Zur Isolierung aus Proteinen vgl. ABDERHALDEN, WEIL, *H.* **77**, 66; LEVENE, VAN SLYKE, *J. biol. Chem.* **16**, 103, 117; PFEIFFER, WITTKA, *B.* **48**, 1045.

Über zwei krystallinische Modifikationen des d-Alanins vgl. E. FISCHER, *B.* **38**, 2917; FALK, SUGIURA, *J. biol. Chem.* **34**, 34. Verbrennungswärme bei konstantem Volumen: 18,217 k Joule/g (im Vakuum) (WREDE, *Ph. Ch.* **75**, 93). 100 g Wasser lösen bei 45° 20,5 g d-Alanin (PELLINI, COPPOLA, *R. A. L.* [5] **23** I, 147). d-Alanin wird aus der gesättigten wäßr. Lösung durch $(NH_4)_2SO_4$ zu etwa 19% ausgesalzen (PFEIFFER, WITTKA, *B.* **48**, 1042). Löslichkeitsisothermen von Gemischen mit dl-Alanin in Wasser bei 0°, 17° und 30°: PE., Co. Löslichkeit in reinem und wäßr. Aceton bei 20°: LEVENE, VAN SLYKE, *J. biol. Chem.* **16**, 116. $[\alpha]_{5461}^{13}$: +3,1°; $[\alpha]_{5461}^{80}$: —0,6° (p = 6 in Wasser); $[\alpha]_{5461}^{15}$: +3,5° (p = 10 in Wasser); Drehungsvermögen wäßr. Lösungen bei verschiedenen Temperaturen und bei Gegenwart von 1 Mol NaOH oder 1 bezw. 1,5 Mol HCl: CLOUGH, *Soc.* **113**, 552. Einfluß von LiCl und $CaCl_2$ auf das Drehungsvermögen wäßr. Lösungen: PFEIFFER, *B.* **48**, 1941.

Geht in Glycerinlösung beim Erhitzen auf 170—175° in dl-Alaninanhydrid (Syst. No. 3587) über (MAILLARD, *C. r.* **158**, 1080; *A. ch.* [9] **3**, 71; vgl. a. GRAZIANI, *R. A. L.* [5] **24** I, 825); über ein Nebenprodukt dieser Reaktion vgl. M., *A. ch.* [9] **3**, 73. d-Alanin bleibt beim Kochen mit konz. Salzsäure unverändert (ABDERHALDEN, WURM, *H.* **82**, 168). {Beim Behandeln mit Nitrosylbromid ... (E. FISCHER, WARBURG, *A.* **340**, 171}; ABDERHALDEN, WYBERT, *B.* **49**, 2456). Über Bildung von Huminstoffen („Melanoidinen") bei der Einw. von d-Alanin auf wäßrige oder salzsaure Glucoselösungen vgl. MAILLARD, *C. r.* **154**, 66; *A. ch.* [9] **5**, 301; ROXAS, *J. biol. Chem.* **27**, 80. — Chemotaktische Wirksamkeit auf Bakterien: H. PRINGSHEIM, E. G. PRINGSHEIM, *H.* **97**, 184. — Analytisches s. bei dl-Alanin, S. 492.

Salze. $Cu(C_3H_6O_2N)_2$. F: ca. 245°; leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol (YOSHIMURA, KANAI, *H.* **86**, 182). — $Co(C_3H_6O_2N)_3$. Existiert in 2 Formen: rote mikroskopische Nadeln (aus verd. Schwefelsäure), $[M]_{666}$: —472°; violette Tafeln, $[M]_{666}$: +1330° (in 50%iger Schwefelsäure); das violette Salz löst sich in verd. Schwefelsäure leichter als das rote (LEY, FICKEN, *B.* **50**, 1136). — $C_3H_7O_2N + HCl$. $[\alpha]_D^{20}$: +10,3° (p = 3 bis 10 in Wasser) (PELLINI, COPPOLA, *R. A. L.* [5] **23** I, 146); $[\alpha]_D^{15}$: +14,3°; $[\alpha]_{5461}^{15}$: +17,1° (p = 8 in Wasser) (CLOUGH, *Soc.* **113**, 553). — $3C_3H_7O_2N + H_3PO_4 + 12WO_3 + 4$ bis $5H_2O$. Löslichkeit in Wasser, absol. und wäßr. Alkohol, Methanol, Aceton und Aceton-Wasser-Gemischen: BARBER, *M.* **27**, 392; DRUMMOND, *Biochem. J.* **12**, 22. — Über ein Phosphorwolframat von anderer Zusammensetzung vgl. LEVENE, VAN SLYKE, *J. biol. Chem.* **16**, 112. — Pikrolonate. $2C_3H_7O_2N + C_{10}H_8O_5N_4$. Schmilzt unscharf gegen 145° (ABDERHALDEN, WEIL, *H.* **78**, 153). — $C_3H_7O_2N + C_{10}H_8O_5N_4$. Schmilzt gegen 215°, zersetzt sich bei 217° (A., W.); F: 214° (Zers.) (LEVENE, VAN SLYKE, *J. biol. Chem.* **12**, 131).

Linksdrehender α-Amino-propionsäureäthylester, d-Alanin-äthylester $C_5H_{11}O_2N = H_2N \cdot CH(CH_3) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ *(S. 382).* Über Bildung durch optische Spaltung von dl-Alanin-äthylester vgl. COLOMBANO, SANNA, DELITALA, *G.* **44** I, 103; *R. A. L.* [5] **22** II, 297.

[1]) Zur Konfiguration vgl. die nach dem Literatur-Schlußtermin des Ergänzungswerkes [1. I. 1920] veröffentlichte Arbeit von FREUDENBERG, RHINO (*B.* **57**, 1547); vgl. a. F., HUBER, *B.* **58**, 148; F., MARKERT, *B.* **60**, 2447; F., LUX, *B.* **61**, 1083. Danach ist das natürliche rechtsdrehende Alanin l(+)-Alanin.

d-Alanyl-glycin $C_5H_{10}O_3N_2 = H_2N\cdot CH(CH_3)\cdot CO\cdot NH\cdot CH_2\cdot CO_2H$ *(S. 383)*. *B.* {Durch mehrtägige Einw. ... (ABDERHALDEN, *H.* **63**, 401}; **65**, 417; **72**, 1). — Schmilzt gegen 250° (A., *H.* **72**, 2). — Fermentativer Abbau durch Hefepreßsaft: A., FODOR, *C.* **1917 I**, 311.

d-Alanyl-glycylglycin $C_7H_{13}O_4N_3 = H_2N\cdot CH(CH_3)\cdot CO\cdot NH\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH\cdot CH_2\cdot CO_2H$ *(S. 383)*. Über ein Kupfersalz vgl. KOBER, SUGIURA, *J. biol. Chem.* **13**, 9.

Rechtsdrehende α-Methylamino-propionsäure, Methyl-d-alanin $C_4H_9O_2N = CH_3\cdot NH\cdot CH(CH_3)\cdot CO_2H$. *B.* Aus N-p-Toluolsulfonyl-N-methyl-d-alanin durch Erhitzen mit Salzsäure (D: 1,19) auf 100° (E. FISCHER, LIPSCHITZ, *B.* **48**, 364). — Nadeln mit 1 H_2O (aus Alkohol). Wird im Vakuum über P_2O_5 bei 77° wasserfrei. Schmilzt wasserfrei gegen 300° (korr.) unter teilweiser Zersetzung und Sublimation. Schmeckt etwas süß. Sehr leicht löslich in Wasser, leicht in heißem Alkohol, schwer in Essigester, Aceton, fast unlöslich in Äther, Benzol. $[\alpha]_D^{20}$: +5,59° (p = 10 in Wasser). — $Cu(C_4H_8O_2N)_2 + 2H_2O$. Blaue Krystalle. Wird bei 100° und 15 mm Druck wasserfrei. — $C_4H_9O_2N + HCl$. Hygroskopische Nadeln (aus Alkohol durch Äther). Sintert von 158° an, F: 165,5—166° (korr.). $[\alpha]_D^{21}$: +5,77° (p = 6 in Wasser).

[d-α-Brom-butyryl]-d-alanin $C_7H_{12}O_3NBr = CH_3\cdot CH_2\cdot CHBr\cdot CO\cdot NH\cdot CH(CH_3)\cdot CO_2H$. *B.* Aus d-Alanin und d-α-Brom-buttersäurechlorid in alkal. Lösung (ABDERHALDEN, CHANG, *H.* **77**, 480). — Würfel und Blättchen (aus Essigester und Petroläther). Wird gegen 112° weich, schmilzt gegen 132° (korr.). $[\alpha]_D^{20}$: —20,08° (p = 4 in Wasser). Löslich in Äther, Aceton, absol. Alkohol, unlöslich in Benzol, Petroläther.

[d-α-Brom-isocapronyl]-d-alanin $C_9H_{16}O_3NBr = (CH_3)_2CH\cdot CH_2\cdot CHBr\cdot CO\cdot NH\cdot CH(CH_3)\cdot CO_2H$ *(S. 384)*. *B.* {Aus 2,5 g d-Alanin ... (E. FISCHER, *B.* **39**, 2915}; vgl. ABDERHALDEN, FODOR, *H.* **81**, 17). — $[\alpha]_D^{20}$: +20,95° (p = 11 in absol. Alkohol).

[d-α-Brom-isocapronyl]-d-alanyl-glycin $C_{11}H_{19}O_4N_2Br = (CH_3)_2CH\cdot CH_2\cdot CHBr\cdot CO\cdot NH\cdot CH(CH_3)\cdot CO\cdot NH\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Aus d-Alanyl-glycin und d-α-Brom-isocapronsäurechlorid in alkal. Lösung (ABDERHALDEN, FODOR, *H.* **81**, 30). — Nadeln (aus Wasser). F: 129°. $[\alpha]_D^{20}$: —2,52° (p = 5 in absol. Alkohol). Leicht löslich in Alkohol, schwer in kaltem, leichter in heißem Äther, Essigester und Wasser, unlöslich in Petroläther.

Lauryl-d-alanin $C_{15}H_{29}O_3N = CH_3\cdot [CH_2]_{10}\cdot CO\cdot NH\cdot CH(CH_3)\cdot CO_2H$. *B.* Aus d-Alanin und Laurinsäurechlorid in alkal. Lösung (IZAR, *Bio. Z.* **40**, 401). — Nadeln (aus Benzol + Petroläther). F: 104°. $[\alpha]_D^{20}$: —4,12° (in Alkohol). Leicht löslich in Alkohol, Aceton, schwer in kaltem, leicht in heißem Äther und Benzol, unlöslich in Wasser und Petroläther. — Verseifung durch Blutserum und Organextrakte: I., *Bio. Z.* **40**, 404.

Myristyl-d-alanin $C_{17}H_{33}O_3N = CH_3\cdot [CH_2]_{12}\cdot CO\cdot NH\cdot CH(CH_3)\cdot CO_2H$. *B.* Aus d-Alanin und Myristylchlorid in alkal. Lösung (IZAR, *Bio. Z.* **40**, 402). — Pulver (aus Alkohol + Petroläther). $[\alpha]_D^{20}$: —4,28° (in Alkohol). Löslich in Alkohol, heißem Äther, weniger in kaltem Benzol, Chloroform, Aceton, unlöslich in Wasser und Petroläther. — Spaltung durch Blutserum und Organextrakte: I., *Bio. Z.* **40**, 404.

Palmityl-d-alanin $C_{19}H_{37}O_3N = CH_3\cdot [CH_2]_{14}\cdot CO\cdot NH\cdot CH(CH_3)\cdot CO_2H$. *B.* Aus d-Alanin und Palmitylchlorid in alkal. Lösung (ABDERHALDEN, FUNK, *H.* **65**, 64; IZAR, *Bio. Z.* **40**, 403). — Nadeln (aus absol. Alkohol). Sintert bei 105°, schmilzt bei 110° (A., F.); F: 106° (I.). $[\alpha]_D^{20}$: —5,98° (p = 1,8 in Alkohol) (A., F.). Leicht löslich in heißem Alkohol, Aceton, Chloroform und Benzol, schwer in Äther, unlöslich in Wasser (A., F.; I.). — Spaltung durch Blutserum und Organextrakte: I., *Bio. Z.* **40**, 404.

Stearyl-d-alanin $C_{21}H_{41}O_3N = CH_3\cdot [CH_2]_{16}\cdot CO\cdot NH\cdot CH(CH_3)\cdot CO_2H$. *B.* Aus d-Alanin und Stearylchlorid in alkal. Lösung (ABDERHALDEN, FUNK, *H.* **65**, 67; IZAR, *Bio. Z.* **40**, 404). — Nadeln (aus Alkohol). F: 105—108° (A., F.), 106° (I.). $[\alpha]_D^{20}$: —4,55° (p = 2 in Alkohol) (A., F.). Leicht löslich in heißem Alkohol, Essigester, schwer in Äther, Aceton, Benzol, unlöslich in Petroläther und Wasser (A., F.; I.). Schwer löslich in Natronlauge (A., F.). — Spaltung durch Blutserum und Organextrakte: I., *Bio. Z.* **40**, 404.

d-Alanin-derivat des Stearolsäuredijodids $C_{21}H_{37}O_3NI_2 = CH_3\cdot [CH_2]_7\cdot CI:CI\cdot [CH_2]_7\cdot CO\cdot NH\cdot CH(CH_3)\cdot CO_2H$. *B.* Aus d-Alanin und dem Chlorid des Stearolsäuredijodids (Ergw. Bd. II, S. 205) in alkal. Lösung (ABDERHALDEN, HIRSCH, *H.* **75**, 43). — Sintert bei 54°, F: 64°. $[\alpha]_D^{20}$: —4,9° (p = 6 in Alkohol). Schwer löslich in kaltem Alkohol, leicht in warmem Alkohol sowie in Äther und Chloroform.

Linksdrehende α-Ureido-propionsäure, Carbaminyl-d-alanin $C_4H_8O_3N_2 = H_2N\cdot CO\cdot NH\cdot CH(CH_3)\cdot CO_2H$. *B.* Aus d-Alanin und Kaliumcyanat in wäßr. Lösung auf dem Wasserbade (DAKIN, *Soc.* **107**, 438). — Prismen (aus Wasser). F: 198—200°. $[\alpha]_D^{20}$: —9,6° (c = 1,3 in Wasser). 1 g löst sich in ca. 70 g kaltem Wasser. — Beim Erhitzen mit verd. Salzsäure entsteht linksdrehendes 5-Methyl-hydantoin.

Rechtsdrehendes [α-Carbäthoxy-äthyl]-isothiocyanat, Thiocarbonyl-d-alaninäthylester $C_6H_9O_2NS = SC:N\cdot CH(CH_3)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus d-Alanin-äthylester und Thio-

phosgen in Toluol bei 100—110° (JOHNSON, TICKNOR, *Am. Soc.* **40**, 644). — Kp_{11-12}: 100—101°. n_D^{20}: 1,4925—1,4945. $[\alpha]_D^{20}$: +32,07° (c = 2,4 in Benzol).

Glycyl-d-alanin $C_5H_{10}O_3N_2 = H_2N\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH\cdot CH(CH_3)\cdot CO_2H$ *(S. 384).* Verlauf der Hydrolyse durch Hefemacerationssaft: ABDERHALDEN, FODOR, *C.* **1917** I, 311. — Über ein Kupfersalz vgl. KOBER, SUGIURA, *J. biol. Chem.* **13**, 8.

[d-α-Brom-butyryl]-glycyl-d-alanin $C_9H_{15}O_4N_2Br = CH_3\cdot CH_2\cdot CHBr\cdot CO\cdot NH\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH\cdot CH(CH_3)\cdot CO_2H$. *B.* Aus Glycyl-d-alanin und d-α-Brom-buttersäurechlorid in alkal. Lösung (ABDERHALDEN, CHANG, *H.* **77**, 478). — Flockig. Sintert bei 80°, ist bei 148° (korr.) geschmolzen. $[\alpha]_D^{20}$: —21,32° (p = 2 in Wasser). Leicht löslich in Essigester, Wasser, Aceton, absol. Alkohol, löslich in heißem Chloroform, sehr wenig löslich in Äther, unlöslich in Petroläther.

d-Alanyl-d-alanin $C_6H_{12}O_3N_2 = H_2N\cdot CH(CH_3)\cdot CO\cdot NH\cdot CH(CH_3)\cdot CO_2H$ *(S. 385).* *V.* Im ZARDONIschen Fleischextrakt (JONA, *H.* **83**, 463). — Wird durch ein im Speichel vorkommendes Ferment zu d-Alanin hydrolysiert (KOELKER, *H.* **76**, 31). — Über ein Kupfersalz vgl. KOBER, SUGIURA, *J. biol. Chem.* **13**, 8.

b) ***Linksdrehende α-Amino-propionsäure, l-Alanin*** $C_3H_7O_2N = H_2N\cdot CH(CH_3)\cdot CO_2H$ *(S. 385).* *B.* Aus l-α-Chlor-propionsäure und wäßr. Ammoniak (ABDERHALDEN, EICHWALD, *B.* **51**, 1322). {Aus l-α-Brom-propionsäure ... (E. FISCHER, *B.* **40**, 491; ...}; ABDERHALDEN, CHANG, WURM, *H.* **72**, 35). Aus l-Alaninäthylester durch Kochen mit Wasser (COLOMBANO, SANNA, DELITALA, *G.* **44** I, 102; *R. A. L.* [5] **22** II, 297). — Einfluß von LiCl und $CaCl_2$ auf das Drehungsvermögen wäßr. Lösungen: PFEIFFER, *B.* **48**, 1941). — Schicksal im Organismus: LEVENE, MEYER, *C.* **1910** I, 556. Einfluß auf die Glucoseausscheidung des phlorrhizinisierten Hundes: DAKIN, DUDLEY, *J. biol. Chem.* **17**, 451. Chemotaktische Wirkung auf Bakterien: H. PRINGSHEIM, E. G. PRINGSHEIM, *H.* **97**, 184. — $C_3H_7O_2N + HCl$. $[\alpha]_D^{20}$: —10,20° (p = 7 in Wasser) (CO., SA., DE.).

Rechtsdrehender α-Amino-propionsäureäthylester, l-Alanin-äthylester $C_5H_{11}O_2N = H_2N\cdot CH(CH_3)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus dl-Alanin-äthylester durch Spaltung in die Antipoden mit Hilfe von d-Campher-β-sulfonsäure oder α-Brom-d-campher-π-sulfonsäure in Wasser (COLOMBANO, SANNA, DELITALA, *G.* **44** I, 102; *R. A. L.* [5] **22** II, 296). — $[\alpha]_D^{20}$: +11,26° (p = 26 in Alkohol). — Liefert beim Kochen mit Wasser l-Alanin. — d-Campher-β-sulfonat, $C_5H_{11}O_2N + C_{10}H_{16}O_4S + H_2O$. F: 185°. $[\alpha]_D^{20}$: +42,83° (c = 7). — α-Brom-d-campher-π-sulfonat $C_5H_{11}O_2N + C_{10}H_{15}O_4BrS$. Tafeln mit $1H_2O$ (aus Wasser); F: 145°; $[\alpha]_D^{20}$: +67,54° (p = 3,5 in Alkohol); wird bei 105° wasserfrei. Wasserfreie Prismen (aus Essigester); F: 192°.

l-Alanyl-glycin $C_5H_{10}O_3N_2 = H_2N\cdot CH(CH_3)\cdot CO\cdot NH\cdot CH_2\cdot CO_2H$ *(S. 386).* *B.* Bei der Spaltung von dl-Alanyl-glycin durch Hefepreßsaft (KOELKER, *J. biol. Chem.* **8**, 150), gärende Hefe (EHRLICH, *Bio. Z.* **63**, 394) oder ein im Speichel vorkommendes Ferment (KOE., *H.* **76**, 31), neben d-Alanin und Glykokoll (KOE., *J. biol. Chem.* **8**, 150). — $[\alpha]_D^{20}$: —50,0° (p = 10 in Wasser), —52,6° (p = 1,25 in Wasser) (KOE., *J. biol. Chem.* **8**, 149). — Über ein Kupfersalz vgl. KOBER, SUGIURA, *J. biol. Chem.* **13**, 8.

Linksdrehende α-Methylamino-propionsäure, Methyl-l-alanin $C_4H_9O_2N = CH_3\cdot NH\cdot CH(CH_3)\cdot CO_2H$. *B.* Aus l-α-Brom-propionsäure und kalter 33%iger Methylaminlösung (E. FISCHER, v. MECHEL, *B.* **49**, 1357). — Krystalle (aus absol. Alkohol). $[\alpha]_D^{20}$: —5,92° (p = 8 in Wasser).

c) ***Inaktive α-Amino-propionsäure, dl-Alanin*** $C_3H_7O_2N = H_2N\cdot CH(CH_3)\cdot CO_2H$ *(S. 387).* *V.* Im Steinpilz (Boletus edulis) (WINTERSTEIN, REUTER, KOROLEW, *L. V. St.* **79/80**, 547). — *B.* Zur Bildung aus Aldehydammoniak, Blausäure und Salzsäure vgl. ASCHAN, *B.* **48**, 886. dl-Alanin entsteht durch Einw. von amalgamiertem Aluminium auf Brenztraubensäurephenylhydrazon in alkoholisch-wäßriger Lösung (E. FISCHER, GROH, *A.* **383**, 367). Aus Cystin durch Einw. von Zinkstaub und Ammoniak (D: 0,91) (MAUTHNER, *H.* **78**, 29). Durch Säurehydrolyse von Casein, das 18—20 Tage bei ca. 37° mit 0,5 n-Natronlauge behandelt wurde (DAKIN, DUDLEY, *J. biol. Chem.* **15**, 268; DUDLEY, WOODMAN, *Biochem. J.* **9**, 99). — *Darst.* Man löst 250 g Acetaldehydammoniak in einer kalten Lösung von 250 g NH_4Cl in 850 cm³ Wasser, fügt unter Kühlung 270 g KCN in 450 cm³ Wasser (oder die entsprechende Menge NaCN in 750 cm³ Wasser) zu und hält 24 Stdn. bei Zimmertemperatur; dann säuert man mit 400—500 cm³ konz. Salzsäure an und dampft auf dem Wasserbad unter Abfiltrieren der sich ausscheidenden Chloride zur Trockne (JOHNSON, TICKNOR, *Am. Soc.* **40**, 641; vgl. a. ASCHAN, *B.* **48**, 886). Man leitet 32 g Acetaldehyddampf in eine Lösung von 54 g KCN, 50 g NH_4Cl und 56 g konz. Ammoniak in 250 cm³ Wasser und verfährt weiter wie oben (J., T.). Zu 100 cm³ auf 5° abgekühltem Äther fügt man 132 g frisch destillierten Acet-

aldehyd, eine Lösung von 180 g NH_4Cl in 550 cm³ Wasser und (langsam und unter Kühlung) eine eiskalte Lösung von 150 g NaCN in 400 cm³ Wasser und schüttelt das gut verschlossene Gefäß 4 Stdn. bei gewöhnlicher Temperatur. Dann versetzt man mit 600 cm³ Salzsäure (D: 1,19) und dampft zur Trockne. Den Eindampfrückstand extrahiert man zur Entfernung von NaCl und NH_4Cl mit 800 cm³ Alkohol, nimmt nach dem Eindampfen des Auszuges in 500 cm³ 2⁰/₀iger alkoh. Salzsäure auf, fällt Reste anorganischer Salze durch Zusatz von 200 cm³ Äther und dampft das Filtrat (zuletzt im Vakuum) ein; aus dem so erhaltenen Alaninhydrochlorid setzt man das Alanin durch Kochen mit Bleioxyd und Wasser in Freiheit (Organic Syntheses **9** [New York 1929], S. 4). Zur Darstellung nach ZELINSKY, STADNIKOW (*B.* **41**, 2061; **Ж**. **40**, 792) vgl. Z., ANNENKOW, KULIKOW, *H.* **73**, 463; Ж. **43**, 1095.

Verbrennungswärme bei konstantem Volumen: 18,218 k Joule/g (im Vakuum) (WREDE, *Ph. Ch.* **75**, 92); bei konstantem Druck: 4401 cal/g (EMERY, BENEDICT, *C.* **1911** II, 1461). 100 g Wasser lösen bei 20—25° 16,5 g (DEHN, *Am. Soc.* **39**, 1400), bei 45° 21,6 g (PELLINI, COPPOLA, *R. A. L.* [5] **23** I, 147). 100 g Pyridin lösen bei 20—25° 0,16 g (D.). Löslichkeitsisotherme von Gemischen mit d-Alanin bei 0°, 17° und 30°: P., C. Einfluß von Alanin auf das Potential der Kalomel-Elektrode gegen Wasser und wäßr. KCl-Lösung: ORYNG, PAULI, *Bio. Z.* **70**, 390. Die wäßr. Lösung wirkt hydrolytisch auf Ester (FALK, NELSON, *Am. Soc.* **34**, 837; HAMLIN, *Am. Soc.* **35**, 1899) und auf Eiweißstoffe (HERZFELD, *Bio. Z.* **68**, 420).

dl-Alanin liefert in Glycerinlösung bei 170—175° dl-Alaninanhydrid (Syst. No. 3587) (GRAZIANI, *R. A. L.* [5] **24** I, 825; vgl. a. MAILLARD, *C. r.* **153**, 1080; *A. ch.* [9] **3**, 71), in geschmolzenem Diphenylmethan oder Acenaphthen bei 170—175° Äthylamin und CO_2, bei 260° Äthylamin, CO_2 und wenig dl-Alaninanhydrid (G.). {Bei der Belichtung einer wäßr. Lösung ... (NEUBERG, *Bio. Z.* **13**, 317)}; die Oxydation des Alanins zu Acetaldehyd, CO_2 und NH_3 im Sonnenlicht erfolgt ferner bei Zutritt von Sauerstoff in Gegenwart von Ferrisulfat (NEUBERG, *Bio. Z.* **29**, 286) sowie bei Abwesenheit eines Katalysators (GANASSINI, *C.* **1913** I, 153). Alanin wird durch $NaClO_3$ in Gegenwart von OsO_4 zu Acetaldehyd, CO_2 und NH_3 oxydiert (HOFMANN, EHRHARDT, SCHNEIDER, *B.* **46**, 1668). Bildung von Acetaldehyd bei der Destillation einer wäßr. Lösung von Alanin mit Benzochinon: BACH, *Bio. Z.* **58**, 209. Alanin liefert mit 1 Mol des Natriumsalzes des p-Toluolsulfonsäure-chloramids Acetaldehyd und CO_2 (DAKIN, COHEN, DAUFRESNE, KENYON, *C.* **1916** II, 1047), mit 2 Mol des Natriumsalzes Acetonitril (DA., *Biochem. J.* **10**, 321). Gibt mit alkal. $KMnO_4$-Lösung Oxalsäure, CO_2 und NH_3 sowie geringe Mengen Essigsäure und Salpetersäure (DENIS, *J. biol. Chem.* **10**, 73). Einw. von $POCl_3$ auf Alanin in Wasser in Gegenwart von MgO: NEUBERG, OERTEL, *Bio. Z.* **60**, 500. Einw. von Metaphosphorsäureäthylester in Chloroform: LANGHELD, *B.* **44**, 2086; vgl. PLIMMER, BURCH, *Soc.* **1929**, 292, 300. Durch Einw. von p-Nitrobenzylbromid in wäßr.-alkoh. Lösung auf Alaninnatrium entsteht eine Verbindung, die sich bei 228—230° zersetzt (LYONS, REID, *Am. Soc.* **39**, 1731). Alanin gibt in alkal. Lösung mit Dimethylsulfat α-Dimethylamino-propionsäure-methylbetain, mit Diäthylsulfat α-Äthylamino-propionsäure, α-Diäthylamino-propionsäure und α-Diäthylamino-propionsäureäthylester (NOVÁK, *B.* **45**, 841). Liefert mit 40⁰/₀iger Formaldehydlösung beim Eindunsten im Vakuum über Schwefelsäure (SCHIFF, *A.* **319**, 63; FRANZEN, FELLMER, *J. pr.* [2] **95**, 306) oder bei kurzem Erwärmen (FR., FE.) Methylenalanin (S. 494); über ein durch mehrstündiges Erhitzen mit verd. Formaldehydlösung erhaltenes Produkt vgl. GALEOTTI, *Bio. Z.* **53**, 484. Verhalten von Alanin gegen Diazomethan: GEAKE, NIERENSTEIN, *H.* **92**, 151; HERZIG, LANDSTEINER, *Bio. Z.* **105**, 112. Alanin liefert beim Erwärmen mit Essigsäureanhydrid Acetylalanin (DE JONG, *R.* **19**, 288; MOHR, *J. pr.* [2] **82**, 62) und ein flüssiges Produkt ($Kp_{13,5}$: 47—51°) (MOHR). Gibt beim Erhitzen mit Ammoniumrhodanid, Essigsäureanhydrid und Eisessig 5-Methyl-1-acetyl-2-thio-hydantoin (JOHNSON, *J. biol. Chem.* **11**, 100; *Am.* **49**, 69; J., NICOLET, *Am.* **49**, 203; vgl. KOMATSU, *C.* **1911** II, 537.) Einw. von Thiophosgen auf Alanin: JOHNSON, TICKNOR, *Am. Soc.* **40**, 646. Alanin gibt bei Einw. von p-Nitro-phenylhydrazin in essigsaurer Lösung das p-Nitro-phenylosazon des Methylglyoxals (DAKIN, DUDLEY, *J. biol. Chem.* **15**, 134).

Alanin entwickelt mit Hefe CO_2 (NEUBERG, TIR, *Bio. Z.* **32**, 329; SCHWARZ, *Bio. Z.* **33**, 31). Einfluß auf den Invertingehalt der Hefe: EULER, *Bio. Z.* **85**, 413; auf das Wachstum des Weizens: CAMERON, *J. phys. Chem.* **14**, 419. Schicksal im menschlichen und tierischen Organismus nach Verfütterung: LEVENE, MEYER, *C.* **1910** I, 556; WOLF, *Bio. Z.* **40**, 246; **41**, 130; BANG, *Bio. Z.* **74**, 282. Alanin bildet in der künstlich durchbluteten normalen Leber Harnstoff (JANSEN, *J. biol. Chem.* **21**, 557; LÖFFLER, *Bio. Z.* **76**, 67), in der künstlich durchbluteten glykogenfreien Leber d-Milchsäure (EMBDEN, KRAUS, *Bio. Z.* **45**, 15).

Alanin gibt (wie andere Aminosäuren) in wäßr. Lösung mit Ninhydrin eine blaue Färbung (RUHEMANN, *Soc.* **97**, 2030; ABDERHALDEN, SCHMIDT, *H.* **72**, 40; HALLE, LOEWENSTEIN, PŘIBRAM, *Bio. Z.* **55**, 363). Grenzen der Nachweisbarkeit auf Grund dieser Reaktion: A., SCH., *H.* **85**, 146; HERZFELD, *Bio. Z.* **59**, 252. Über colorimetrische Bestimmung auf Grund dieser Reaktion vgl. HE.; HARDING, MC LEAN, *J. biol. Chem.* **20**, 219. Fällbarkeit von d-Alanin und dl-Alanin durch Phosphorwolframsäure: LEVENE, VAN SLYKE, *J. biol. Chem.*

16, 113. dl-Alanin wird in konz. Lösung durch Soda und Mercuriacetat gefällt und läßt sich aus dem Niederschlag durch H_2S wieder abscheiden (Neuberg, Kerb, *Bio. Z.* **40**, 507). Zur Trennung von Alanin und Glycin durch Überführung in die Bariumsalze der entsprechenden Carbaminosäuren (Siegfried, *B.* **39**, 400) vgl. a. Siegfried, Schutt, *H.* **81**, 272. Trennung von d-Alanin und d-Valin durch Fällung mit Phosphorwolframsäure: Levene, van Slyke.

Salze. $C_3H_7O_2N + LiCl + H_2O$. Blättchen. F: 127—128°; leicht löslich in Wasser mit neutraler Reaktion, fast unlöslich in siedendem absolutem Alkohol (Pfeiffer, v. Modelski, *H.* **85**, 27). — $Cu(C_3H_6O_2N)_2$. Absorptionsspektra und Extinktionskoeffizienten von wäßr. Lösungen: Ley, Hegge, *B.* **48**, 71, 73, 79; Kober, Haw, *Am. Soc.* **38**, 464. Magnetische Susceptibilität: Lifschitz, Rosenbohm, *Z. El. Ch.* **21**, 500. Spaltet beim Kochen mit verd. Alkali $Cu(OH)_2$ ab (Kober, *J. biol. Chem.* **10**, 11). — $AgC_3H_6O_2N$. Farblose Krystalle. Absorbiert bei + 10° 1 Mol, bei —18° 2 Mol NH_3 (Bruni, Levi, *G.* **46** II, 238). — $2C_3H_7O_2N + CaCl_2 + 3H_2O$. Nadeln. F: 77—78°; sehr leicht löslich in Wasser mit neutraler Reaktion, schwer löslich in siedendem absol. Alkohol, unlöslich in Äther (Pf., v. M., *H.* **85**, 28; vgl. *H.* **81**, 352). — $4C_3H_7O_2N + SnCl_4$. Hygroskopisch. Unlöslich in Benzol, leicht löslich in Wasser und Alkohol unter Zersetzung (Fichter, E. Müller, *Ch. Z.* **38**, 694; *C.* **1916** I, 189). — $4C_3H_7O_2N + SnBr_4$. Glasartig (F., M., *C.* **1916** I, 189). — $Cr(C_3H_6O_2N)_3$. Rote Krystalle (Tschugajew, Serbin, *C. r.* **151**, 1363; Ley, Ficken, *B.* **45**, 381). — $Cr(OH)(C_3H_6O_2N)_2 + H_2O$. Violette Krystalle (Ley, F.). — Über ein Ferrosalz vgl. Hoffmann-La Roche & Co., D. R. P. 266522; *C.* **1913** II, 1716; *Frdl.* **11**, 1157. — $Co(C_3H_6O_2N)_3$. Existiert in zwei stereoisomeren Formen (violette Prismen und rote mikroskopische Nadeln) (Ley, Winkler, *B.* **45**, 377). Absorptionsspektra der beiden Formen: L., W., *B.* **45**, 373. — $Pt(C_3H_6O_2N)_2$. Blättchen (Ley, Ficken, *B.* **45**, 380). — $KC_3H_6O_2N + PtCl_2$. *B.* Aus Alanin und K_2PtCl_4 in konzentrierter wäßriger Lösung (Ley, F., *B.* **45**, 380). Gelbe Nadeln (aus Wasser durch Alkohol). Ziemlich leicht löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol. — d-Campher-β-sulfonat $C_3H_7O_2N + C_{10}H_{16}O_4S + H_2O$. Hygroskopische Krystalle (aus Wasser). F: 105—110° (Colombano, Sanna, *R. A. L.* [5] **22** II, 236; C., S., Delitala, *G.* **44** I, 93). $[\alpha]_D^{18}$: + 14,33° (c = 12 in Wasser). Löslich in Wasser und Alkohol, schwer löslich in Essigester, Essigsäure, Aceton, Benzol, unlöslich in Äther, Ligroin; löslich in Alkalien und Säuren unter Zersetzung. Reagiert stark sauer. — Pikrolonat $C_3H_7O_2N + C_{10}H_8O_5N_4$. F: 216° (Zers.) (Levene, van Slyke, *J. biol. Chem.* **12**, 131).

Inakt. α-Amino-propionsäureäthylester, dl-Alanin-äthylester $C_5H_{11}O_2N = H_2N \cdot CH(CH_3) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ *(S. 390)*. Isolierung aus dem Hydrochlorid durch Destillation mit Bleihydroxyd unter vermindertem Druck: Zelinsky, Annenkow, Kulikow, Ж. **43**, 1095; *H.* **73**, 463; vgl. indessen Abderhalden, Weil, *H.* **81**, 226. — $C_5H_{11}O_2N + HCl$. Prismen (aus Alkohol). F: 86,5—87°; ist nicht hygroskopisch, wenn es bis zur Entfernung der überschüssigen Salzsäure getrocknet wird (Johnson, Ticknor, *Am. Soc.* **40**, 642). — d-Campher-β-sulfonat $C_5H_{11}O_2N + C_{10}H_{16}O_4S + {}^1/_2H_2O$. Krystalle. F: 95—100°; $[\alpha]_D$: +11,49° (c = 8 in Wasser); löslich in Wasser und Alkohol, weniger in Äther (Colombano, Sanna, Delitala, *G.* **44** I, 99; *R. A. L.* [5] **22** II, 294).

Inakt. α-Amino-propionsäureamid, dl-Alaninamid $C_3H_8ON_2 = H_2N \cdot CH(CH_3) \cdot CO \cdot NH_2$ *(S. 390)*. *B.* Aus α-Brom-propionsäureäthylester und 25%igem Ammoniak unterhalb 6° (Bergell, Wülfing, *H.* **64**, 355). — Bei Einw. von Nieren- und Muskelpreßsaft auf das Hydrobromid entsteht opt.-akt. Alaninamid, dessen β-Naphthalinsulfonsäurederivat in alkal. Lösung rechts dreht (Be., Brugsch, *H.* **67**, 101). — $C_3H_8ON_2 + HBr$. Nadeln (aus Alkohol). F: 176—177° (korr.) (Be., W.). Leicht löslich in Wasser, löslich in heißem absolutem Alkohol, unlöslich in Äther und Chloroform.

dl-Alanyl-glucosamin $C_9H_{18}O_6N_2 = H_2N \cdot CH(CH_3) \cdot CO \cdot NH \cdot CH(CHO) \cdot [CH(OH)]_3 \cdot CH_2 \cdot OH$. Über ein Anhydrid dieser Verbindung vgl. S. 459.

dl-Alanyl-glycin $C_5H_{10}O_3N_2 = H_2N \cdot CH(CH_3) \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ *(S. 390)*. Wird durch ein im Speichel vorkommendes Ferment (Koelker, *H.* **76**, 31), durch gärende Hefe (Ehrlich, *Bio. Z.* **63**, 394) und durch Hefepreßsaft (Koe., *J. biol. Chem.* **8**, 150) unter Bildung von l-Alanyl-glycin (Koe.; E.), d-Alanin und Glykokoll (Koe., *J. biol. Chem.* **8**, 150) angegriffen. — Über ein Kupfersalz und sein Absorptionsspektrum in Wasser vgl. Kober, Sugiura, *J. biol. Chem.* **13**, 8; K., Haw, *Am. Soc.* **38**, 464.

dl-Alanyl-glycylglycin $C_7H_{13}O_4N_3 = H_2N \cdot CH(CH_3) \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ *(S. 390)*. *B.* Aus [α-Brom-propionyl]-glycylglycin und 25%igem Ammoniak bei 37° (Eisler, *Bio. Z.* **51**, 46). — F: 240° (Ei.). — Durch Oxydation mit Calciumpermanganat entsteht ein bei 285° (Zers.) schmelzendes Calciumsalz, das beim Kochen mit konz. Salzsäure u. a. Oxalsäure liefert (Ei.). — Absorptionsspektrum des Kupfersalzes in neutraler und alkal. Lösung: Kober, Haw, *Am. Soc.* **38**, 465.

dl-Alanyl-diglycylglycin $C_9H_{16}O_5N_4$ = $H_2N\cdot CH(CH_3)\cdot CO\cdot[NH\cdot CH_2\cdot CO]_2\cdot NH\cdot CH_2\cdot CO_2H$ *(S. 390)*. Über ein Kupfersalz und sein Absorptionsspektrum in neutraler und alkal. Lösung vgl. KOBER, SUGIURA, *J. biol. Chem.* **13**, 10; K., HAW, *Am. Soc.* **38**, 467.

Inakt. α-Amino-propionsäurenitril, dl-Alaninnitril $C_3H_6N_2$ = $H_2N\cdot CH(CH_3)\cdot CN$ *(S. 391)*. *Darst.* Man versetzt 36 g NH_4Cl, 300 cm³ Äther und 26,4 g Acetaldehyd unter Kühlen und Rühren mit einer Lösung von 40 g Kaliumcyanid in 100 cm³ Wasser, trennt nach 4 Stdn. die Ätherschicht ab, schüttelt die wäßr. Schicht mit Äther aus und trocknet die äther. Auszüge mit $CaCl_2$; durch Einleiten von Chlorwasserstoff erhält man das Hydrochlorid (DUBSKY, *B.* **49**, 1048). — {Destilliert selbst im Vakuum nicht völlig unzersetzt (DELÉPINE}; vgl. a. DUBSKY, *B.* **49**, 1050); nach STADNIKOW (Ж. **46**, 1212; *C.* **1915** I, 1056) scheint dabei unter anderem α-Äthylidenamino-propionitril zu entstehen. Geht beim Sieden unter gewöhnlichem Druck in α.α'-Imino-dipropionitril B (S. 497) über (DU.). {Das salzsaure Salz ... α.α'-Imino-dipropionitril (ST., *B.* **40**, 1016; Ж. **39**, 444}; DU., *B.* **49**, 1048). — Hydrochlorid. Gelblichweißes amorphes Pulver (DU.).

Inakt. α-Methylamino-propionsäure, Methyl-dl-alanin $C_4H_9O_2N$ = $CH_3\cdot NH\cdot CH(CH_3)\cdot CO_2H$ *(S. 391)*.

S. 391, Z. 12 v. u. statt „H_2O" lies „$2H_2O$".

Inakt. α-Methylamino-propionsäureäthylester $C_6H_{13}O_2N$ = $CH_3\cdot NH\cdot CH(CH_3)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ *(S. 391)*. *B.* Man versetzt eine wäßr. Lösung von Methylaminhydrochlorid mit äther. Acetaldehydlösung und wäßr. Kaliumcyanidlösung, setzt nach 12 Stdn. konz. Salzsäure zu und erwärmt schließlich nach Abdunsten des Äthers und Zusatz von Wasser zur Verseifung des entstandenen Nitrils; das nach Abdampfen des Wassers erhaltene Reaktionsprodukt wird verestert (ZELINSKY, ANNENKOW, KULIKOW, Ж. **43**, 1100; *H.* **73**, 468). — Kp_{755}: 147—148°; Kp_{65}: 75—76°. D_4^{20}: 0,9353. n^{20}: 1,4128.

Inakt. α-Dimethylamino-propionsäureäthylester $C_7H_{15}O_2N$ = $(CH_3)_2N\cdot CH(CH_3)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus α-Brom-propionsäureäthylester und Dimethylamin in Benzol (CURTIUS, *J. pr.* [2] **95**, 340). — Terpentinartig riechende Flüssigkeit. Kp: 156,5°. Mit Wasser mischbar. Mit Ätherdämpfen flüchtig.

Inakt. α-Dimethylamino-propionsäurehydrazid $C_5H_{13}ON_3$ = $(CH_3)_2N\cdot CH(CH_3)\cdot CO\cdot NH\cdot NH_2$. *B.* Aus α-Dimethylamino-propionsäureäthylester beim Erwärmen mit Hydrazinhydrat (CURTIUS, *J. pr.* [2] **95**, 341). — Farbloser Sirup. Leicht löslich in Wasser und Alkohol. — Liefert bei Einw. von salpetriger Säure und Destillation des Reaktionsgemisches Acetaldehyd. — $C_5H_{13}ON_3 + 2HCl$. Pulver. F: 214°.

Inakt. α-Dimethylamino-propionsäure-hydroxymethylat, Ammoniumbase des inakt. α-Dimethylamino-propionsäure-methylbetains $C_6H_{15}O_3N$ = $(CH_3)_3N(OH)\cdot CH(CH_3)\cdot CO_2H$ *(S. 392)*. *B.* Aus dl-Alanin und Dimethylsulfat in alkal. Lösung (NOVÁK, *B.* **45**, 841). — $C_6H_{14}O_2N\cdot Cl + AuCl_3$. Nadeln (aus 1%iger Salzsäure). F: 240° (KOSSEL, EDLBACHER, *H.* **107**, 51). — $2C_6H_{14}O_2N\cdot Cl + PtCl_4 + 2H_2O$. Orangefarbene Blättchen (aus Wasser). F: 210—212° (Zers.) (N.); 205—207° (Zers.) (BERLIN, *Z. Biol.* **57**, 33 Anm.).

Dimethyl-dl-alanyl-glycin-hydroxymethylat $C_8H_{18}O_4N_2$ = $(CH_3)_3N(OH)\cdot CH(CH_3)\cdot CO\cdot NH\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Bei der Methylierung von dl-Alanyl-glycin mit Dimethylsulfat in alkal. Lösung (KOSSEL, EDLBACHER, *H.* **107**, 50). — Die freie Base (oder das entsprechende Anhydrid) ist ein Sirup. — Gibt beim Kochen mit starker Schwefelsäure Glykokoll und α-Dimethylamino-propionsäure-methylbetain. — $C_8H_{18}O_4N_2 + HCl + AuCl_3$ bezw. $C_8H_{17}O_3N_2\cdot Cl + AuCl_3 + H_2O$. Dunkelgelbe Nädelchen. Sintert bei 90°; F: 105°.

Inakt. α-Äthylamino-propionsäure, Äthyl-dl-alanin $C_5H_{11}O_2N$ = $C_2H_5\cdot NH\cdot CH(CH_3)\cdot CO_2H$ *(S. 392)*. *B.* Neben α-Diäthylamino-propionsäure und α-Diäthylamino-propionsäureäthylester aus dl-Alanin und Diäthylsulfat in alkal. Lösung (NOVÁK, *B.* **45**, 841). — $Cu(C_5H_{10}O_2N)_2 + H_2O$. Krystalle (aus Wasser). Sehr leicht löslich in Wasser und absol. Alkohol.

Inakt. α-Diäthylamino-propionsäure, Diäthyl-dl-alanin $C_7H_{15}O_2N$ = $(C_2H_5)_2N\cdot CH(CH_3)\cdot CO_2H$ *(S. 393)*. *B.* s. oben bei α-Äthylamino-propionsäure. — $Cu(C_7H_{14}O_2N)_2$. Violettrote Blättchen (aus Wasser). Sehr leicht löslich in Wasser, schwer in absol. Alkohol (NOVÁK, *B.* **45**, 842).

Inakt. α-Diäthylamino-propionsäureäthylester $C_9H_{19}O_2N$ = $(C_2H_5)_2N\cdot CH(CH_3)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* s. oben bei α-Äthylamino-propionsäure. — Kp_{18}: 86°; schwer löslich in Wasser (NOVÁK, *B.* **45**, 842). — $C_9H_{19}O_2N + HCl + AuCl_3$. Gelbe Krystalle (aus Wasser). — $2C_9H_{19}O_2N + 2HCl + PtCl_4$. Tafeln (aus Alkohol). F: 114—116° (korr.).

Inakt. α-Methylenamino-propionsäure, Methylen-dl-alanin $C_4H_7O_2N$ = $CH_2:N\cdot CH(CH_3)\cdot CO_2H$ *(S. 394)*. Zur Bildung aus Alanin und Formaldehyd vgl. FRANZEN, FELLMER,

J. pr. [2] **95**, 306. — $Cu(C_4H_6O_2N)_2 + 2H_2O$. — $Ca(C_4H_6O_2N)_2 + 2H_2O$. Pulver. Leicht löslich in Wasser. — $Ba(C_4H_6O_2N)_2 + 4H_2O$. Krystalle. Leicht löslich in Wasser.

Inakt. α-Äthylidenamino-propionsäurenitril, Äthyliden-dl-alaninnitril $C_5H_8N_2$ = $CH_3\cdot CH:N\cdot CH(CH_3)\cdot CN$ *(S. 394)*. *B.* Entsteht anscheinend bei der Destillation von α-Amino-propionsäurenitril unter 20 mm Druck (STADNIKOW, Ж. **46**, 1212; *C.* **1915** I, 1056). — Gibt mit konz. Salzsäure Alanin und Acetaldehyd.

dl-Alaninderivat der d-Glucose $C_9H_{17}O_7N = HO\cdot CH_2\cdot[CH(OH)]_4\cdot CH:N\cdot CH(CH_3)\cdot CO_2H$. *B.* Aus d-Glucose und dl-Alanin in wäßr. Methanol (IRVINE, HYND, *Soc.* **99**, 166). — Nadeln. F: 114°. $[\alpha]_D^{20}$: +45,7° (c = 1 in Wasser); nach 2-stdg. Erwärmen auf 90°: $[\alpha]_D^{20}$: +24,6° (c = 1 in Wasser). Leicht löslich in Alkohol und Wasser. Zersetzt sich beim Umkrystallisieren.

Inakt. α-Acetamino-propionsäure, Acetyl-dl-alanin $C_5H_9O_3N = CH_3\cdot CO\cdot NH\cdot CH(CH_3)\cdot CO_2H$ *(S. 394)*. Über Einw. von Essigsäureanhydrid vgl. MOHR, *J. pr.* [2] **82**, 63. Gibt beim Erwärmen mit Ammoniumrhodanid 5-Methyl-1-acetyl-2-thio-hydantoin (JOHNSON, *J. biol. Chem.* **11**, 101; *Am.* **49**, 69).

[α-Jod-propionyl]-dl-alanin $C_6H_{10}O_3NI = CH_3\cdot CHI\cdot CO\cdot NH\cdot CH(CH_3)\cdot CO_2H$. *B.* Aus Alanin und α-Jod-propionylchlorid in alkal. Lösung (ABDERHALDEN, HIRSCH, *H.* **75**, 40). — Nadeln (aus Wasser). Sintert von 155° an, schmilzt bei 180—190° und zersetzt sich bei 194° unter Jodabgabe. Ziemlich leicht löslich in Alkohol und Aceton, ziemlich schwer in Wasser, schwer in Äther, Benzol, Chloroform, unlöslich in Petroläther.

[β-Jod-propionyl]-dl-alanin $C_6H_{10}O_3NI = CH_2I\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH\cdot CH(CH_3)\cdot CO_2H$. *B.* Aus Alanin und β-Jod-propionylchlorid in Barytlösung (BAUMANN, INGVALDSEN, *J. biol. Chem.* **35**, 270). — F: 153—155°. Löslich in Alkohol und Aceton, weniger löslich in Wasser, schwer in Chloroform, fast unlöslich in Benzol und Petroläther.

[α-Brom-propionyl]-dl-alanin-äthylester $C_8H_{14}O_3NBr = CH_3\cdot CHBr\cdot CO\cdot NH\cdot CH(CH_3)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Durch Kondensation von α-Brom-propionylbromid mit Alanin und Behandeln des Reaktionsproduktes mit absol. Alkohol und Chlorwasserstoff (HEIMROD, *B.* **47**, 345). — Nadeln (aus Wasser). F: 139°. Löslich in Wasser und Ligroin. — Liefert mit alkoh. Ammoniak bei 100° Alaninanhydrid.

[α-Jod-propionyl]-dl-alaninäthylester $C_8H_{14}O_3NI = CH_3\cdot CHI\cdot CO\cdot NH\cdot CH(CH_3)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus Alaninäthylester und α-Jod-propionylchlorid in Chloroform (ABDERHALDEN, HIRSCH, *H.* **75**, 41). — Gelbe Nadeln (aus Petroläther). Schmilzt bei 52—60° und zersetzt sich bei 234° unter Jodabspaltung. Sehr leicht löslich in organischen Lösungsmitteln außer Petroläther.

Butyryl-dl-alanin $C_7H_{13}O_3N = CH_3\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH\cdot CH(CH_3)\cdot CO_2H$. *B.* Aus Alanin und Butyrylchlorid in alkal. Lösung (BONDI, EISSLER, *Bio. Z.* **23**, 501). — Prismen (aus Äther + Petroläther). F: 88—93°. Löslich in allen organischen Lösungsmitteln außer Petroläther. — Wird durch Leberpreßsaft in geringem Maße hydrolysiert (B., EI., *Bio. Z.* **23**, 511).

Äthylester $C_9H_{17}O_3N = CH_3\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH\cdot CH(CH_3)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. Kp_{14}: 135—145°; zersetzt sich bei der Destillation unter gewöhnlichem Druck; leicht löslich in Alkohol, Äther, unlöslich in Wasser (BONDI, EISSLER, *Bio. Z.* **23**, 502).

Butyryl-dl-alanyl-glycin $C_9H_{16}O_4N_2 = CH_3\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH\cdot CH(CH_3)\cdot CO\cdot NH\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Aus dl-Alanyl-glycin und Butyrylchlorid in alkal. Lösung (BONDI, EISSLER, *Bio. Z.* **23**, 502). — Prismen (aus Aceton). Erweicht bei 166°, ist bei 171° geschmolzen. Leicht löslich in Alkohol, Aceton, schwerer in Wasser, Benzol, Chloroform, schwer in Äther, fast unlöslich in Petroläther.

[α-Brom-pelargonyl]-dl-alanin $C_{12}H_{22}O_3NBr = CH_3\cdot[CH_2]_6\cdot CHBr\cdot CO\cdot NH\cdot CH(CH_3)\cdot CO_2H$. *B.* Aus Alanin und α-Brom-pelargonsäurechlorid in alkal. Lösung (HOPWOOD, WEIZMANN, *Soc.* **99**, 1580). — Tafeln (aus Benzol). F: 135,5—138°. Schwer löslich in kaltem Wasser, kaltem Benzol, ziemlich in heißem Wasser, leicht in Alkohol, Äther und heißem Benzol.

[α-Brom-lauryl]-dl-alanin $C_{15}H_{28}O_3NBr = CH_3\cdot[CH_2]_9\cdot CHBr\cdot CO\cdot NH\cdot CH(CH_3)\cdot CO_2H$ (vielleicht Gemisch zweier stereoisomerer Formen). *B.* Aus Alanin und α-Brom-laurinsäurechlorid in alkal. Lösung (HOPWOOD, WEIZMANN, *Soc.* **99**, 573). — Tafeln (aus Benzol). Schmilzt unscharf bei 104—116°. Schwer löslich in heißem Wasser, leicht in Alkohol, Äther und Benzol.

Lauryl-dl-alanyl-glycin $C_{17}H_{32}O_4N_2 = CH_3\cdot[CH_2]_{10}\cdot CO\cdot NH\cdot CH(CH_3)\cdot CO\cdot NH\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Aus Alanylglycin und Laurylchlorid in alkal. Lösung (BONDI, EISSLER, *Bio. Z.* **23**, 504). — Nadeln (aus Chloroform). Erweicht bei 138°; F: 141°. Schwer löslich in Alkohol, unlöslich in kaltem, leicht löslich in heißem Benzol und Chloroform, schwer in kaltem Eis-

essig und Aceton, unlöslich in Äther, Petroläther und Wasser. — Hydrolyse durch Nierengewebe: B., Ei., *Bio. Z.* **23**, 512.

Palmityl-dl-alanyl-glycin $C_{21}H_{40}O_4N_2 = CH_3\cdot[CH_2]_{14}\cdot CO\cdot NH\cdot CH(CH_3)\cdot CO\cdot NH\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Aus Alanylglycin und Palmitylchlorid in alkal. Lösung (Bondi, Eissler, *Bio. Z.* **23**, 503). — Nadeln (aus Benzol). Erweicht bei 128°, ist bei 138° geschmolzen. Unlöslich in Wasser und in kalten organischen Lösungsmitteln, löslich in siedendem Methanol, Alkohol und Benzol.

Oxalyl-glycin-dl-alanin $C_7H_{10}O_6N_2 = HO_2C\cdot CH_2\cdot NH\cdot CO\cdot CO\cdot NH\cdot CH(CH_3)\cdot CO_2H$. *B.* Bei der Einw. von α-Äthoxalylamino-propionsäuremethylester auf Glykokoll in alkal. Lösung (Meijeringh, *R.* **32**, 146). Durch vorsichtige Hydrolyse von Oxalyl-glycinäthylester-dl-alanin oder Oxalyl-glycin-dl-alaninmethylester (M., *R.* **32**, 148). — Krystalle (aus Wasser). F: 210° (Zers.).

Oxalyl-glycinäthylester-dl-alanin $C_9H_{14}O_6N_2 = C_2H_5\cdot O_2C\cdot CH_2\cdot NH\cdot CO\cdot CO\cdot NH\cdot CH(CH_3)\cdot CO_2H$. *B.* Aus Alanin und Äthoxalylglycinäthylester in alkal. Lösung bei einer 5° nicht übersteigenden Temperatur (Meijeringh, *R.* **32**, 147). — Krystalle (aus Alkohol). F: 142,5°.

α-Äthoxalylamino-propionsäuremethylester, Äthoxalyl-dl-alaninmethylester $C_8H_{13}O_5N = C_2H_5\cdot O\cdot CO\cdot CO\cdot NH\cdot CH(CH_3)\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Aus Äthoxalylchlorid und salzsaurem α-Amino-propionsäuremethylester in siedendem Benzol (Meijeringh, *R.* **32**, 145). — Sirupös. Kp_{19}: 173,5°.

Oxalyl-glycin-dl-alaninmethylester $C_8H_{12}O_6N_2 = HO_2C\cdot CH_2\cdot NH\cdot CO\cdot CO\cdot NH\cdot CH(CH_3)\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Aus α-Äthoxalylamino-propionsäuremethylester und Glykokoll in alkal. Lösung unter Eiskühlung (Meijeringh, *R.* **32**, 146). — Krystallwarzen. F: 136° bis 137°.

Oxalyl-glycinmethylester-dl-alaninmethylester $C_9H_{14}O_6N_2 = CH_3\cdot O_2C\cdot CH_2\cdot NH\cdot CO\cdot CO\cdot NH\cdot CH(CH_3)\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Aus Oxalyl-glycin-dl-alaninmethylester und methylalkoholischem Chlorwasserstoff (Meijeringh, *R.* **32**, 148). — Krystalle. F: 98,5°.

Oxalyl-glycinäthylester-dl-alaninmethylester $C_{10}H_{16}O_6N_2 = C_2H_5\cdot O_2C\cdot CH_2\cdot NH\cdot CO\cdot CO\cdot NH\cdot CH(CH_3)\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Aus Oxalyl-glycinäthylester-dl-alanin mit methylalkoholischer Salzsäure oder aus Oxalyl-glycin-dl-alaninmethylester mit äthylalkoholischer Salzsäure (Meijeringh, *R.* **32**, 149). — F: 106°.

Oxalyl-bis-[dl-alaninmethylester] $C_{10}H_{16}O_6N_2 = CH_3\cdot O_2C\cdot CH(CH_3)\cdot NH\cdot CO\cdot CO\cdot NH\cdot CH(CH_3)\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Entsteht in zwei diastereoisomeren Formen beim Kochen von salzsaurem α-Amino-propionsäuremethylester mit Oxalylchlorid in Benzol (Bornwater, *C.* **1911** II, 441; *R.* **31**, 113). Man trennt die beiden Formen durch fraktionierte Krystallisation aus Wasser, in dem die höherschmelzende Form schwerer löslich ist.

a) Höherschmelzende Form. Mikroskopische Nadeln (aus Wasser). F: 155—156°. Löslich in heißem Alkohol, Aceton, Eisessig, Äthylacetat, Benzol, Chloroform, schwer löslich in Wasser.

b) Niedrigerschmelzende Form. Lange Nadeln (aus Wasser). F: 120—121°. Leicht löslich in Wasser.

Oxalyl-glycinäthylester-dl-alaninäthylester $C_{11}H_{18}O_6N_2 = C_2H_5\cdot O_2C\cdot CH_2\cdot NH\cdot CO\cdot CO\cdot NH\cdot CH(CH_3)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Durch Einw. von alkoh. Salzsäure auf Oxalyl-glycin-dl-alanin oder auf Oxalyl-glycinäthylester-dl-alanin (Meijeringh, *R.* **32**, 149). — Nadelförmige Krystalle (aus Wasser). F: 120°.

Verbindung $C_5H_9O_3N_3 = H_2N\cdot CO\cdot CO\cdot NH\cdot CH(CH_3)\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Aus α-Äthoxalylamino-propionsäuremethylester und flüssigem Ammoniak bei Zimmertemperatur (Meijeringh, *R.* **32**, 145). — Nadeln (aus Wasser). F: 216,5°.

Oxalyl-glycinamid-dl-alaninamid $C_7H_{12}O_4N_4 = H_2N\cdot CO\cdot CH_2\cdot NH\cdot CO\cdot CO\cdot NH\cdot CH(CH_3)\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Aus Oxalyl-glycinmethylester-dl-alaninmethylester und flüssigem Ammoniak bei Zimmertemperatur (Meijeringh, *R.* **32**, 150). — Krystalle (aus Wasser). F: 272—274° (Zers.).

Inakt. α-Ureido-propionsäure, Carbaminyl-dl-alanin $C_4H_8O_3N_2 = H_2N\cdot CO\cdot NH\cdot CH(CH_3)\cdot CO_2H$ *(S. 396)*. *B.* Man erwärmt 5 g Alanin, 10 g KCNO und 20 cm³ Wasser 1 Stde. auf dem Wasserbad (Dakin, *Soc.* **107**, 439). — Krystalle (aus Wasser). F: 185°.

Inakt. α-Guanidino-propionsäure, Guanyl-dl-alanin $C_4H_9O_2N_3 = H_2N\cdot C(:NH)\cdot NH\cdot CH(CH_3)\cdot CO_2H$ *(S. 396)*. Einw. von Natriumhypobromit: v. Cordier, *M.* **33**, 778.

α-Methyl-ω-acetyl-thiohydantoinsäure $C_6H_{10}O_3N_2S = CH_3\cdot CO\cdot NH\cdot CS\cdot NH\cdot CH(CH_3)\cdot CO_2H$. *B.* Aus Alanin und Acetyldithiocarbamidsäureäthylester in heißem Alkohol (Wheeler, Nicolet, Johnson, *Am.* **46**, 473). — Prismen. F: 171°. Sehr leicht löslich in Wasser. — Gibt beim Erhitzen mit konz. Salzsäure 5-Methyl-2-thio-hydantoin.

Inakt. a-Dithiocarboxyamino-propionsäure, dl-Alanin-N-dithiocarbonsäure $C_4H_7O_2NS_2 = HS_2C\cdot NH\cdot CH(CH_3)\cdot CO_2H$. *B.* Das Ammoniumsalz entsteht aus Alanin, NH_3 und CS_2 in wäßr. Alkohol (ANDREASCH, *M.* **31**, 788). — $(NH_4)_2C_4H_5O_2NS_2 + H_2O$. Nadeln. F: 128—129° (Zers.). Leicht löslich in Wasser mit neutraler Reaktion. Gibt mit Chloressigsäureester in Alkohol 4-Oxo-2-thio-tetrahydrothiazol-[a-propionsäure]-(3) (Syst. No. 4298).

Inakt. a-[Thiocarbäthoxy-amino]-propionsäureäthylester $C_8H_{15}O_3NS = C_2H_5\cdot O\cdot CS\cdot NH\cdot CH(CH_3)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus [$a$-Carbäthoxy-äthyl]-isothiocyanat und absol. Alkohol bei Wasserbadtemperatur (JOHNSON, TICKNOR, *Am. Soc.* **40**, 646). — Prismen (aus Äther oder Ligroin). F: 55,5—56°. Kp_{18-19}: 157—159°.

Inakt. [a-Carbäthoxy-äthyl]-isothiocyanat, Thiocarbonyl-dl-alaninäthylester $C_6H_9O_2NS = SC{:}N\cdot CH(CH_3)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus Alaninäthylester und Thiophosgen (JOHNSON, TICKNOR, *Am. Soc.* **40**, 642). — Kp_{13}: 93,5—94,5°. D_4^{20}: 1,0985—1,1003. n_D^{20}: 1,4915.

Inakt. Imino-essigsäure-a-propionsäure, dl-Alanin-N-essigsäure $C_5H_9O_4N = HO_2C\cdot CH_2\cdot NH\cdot CH(CH_3)\cdot CO_2H$ *(S. 398)*. *B.* Aus Chloressigsäure und Alanin; wurde aus dem Reaktionsprodukt durch Überführung in den Methylester, Nitrosierung und Spaltung des Nitrosoesters mit Salzsäure gewonnen (BAILEY, MIKESKA, *Am. Soc.* **38**, 1780). — $C_5H_9O_4N + HCl$. F: 223° (Zers.).

$a.a'$-Imino-dipropionsäure-diäthylester $C_{10}H_{19}O_4N = C_2H_5\cdot O_2C\cdot CH(CH_3)\cdot NH\cdot CH(CH_3)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ *(S. 398, 399)*. Es ist unbekannt, zu welcher der beiden diastereoisomeren Iminodipropionsäuren der hier beschriebene Ester gehört. — *B.* Neben dl-Alaninäthylester bei der Veresterung des aus Acetaldehyd, KCN, NH_4Cl und Salzsäure erhaltenen Reaktionsprodukts (ZELINSKY, ANNENKOW, KULIKOW, Ж. **43**, 1095; *H.* **73**, 463). — Kp_{10}: 114—115°. D_4^{20}: 1,0152. n^{20}: 1,4728.

Inakt. $a.a'$-Imino-dipropionitril A $C_6H_9N_3 = NH[CH(CH_3)\cdot CN]_2$ *(S. 398)*. *B.* Bei der Einw. von Blausäure auf Acetaldehydammoniak nach A. STRECKER (*A.* **75**, 25) oder URECH (*B.* **6**, 1115) erhielt DUBSKY (*B.* **49**, 1047) nur das diastereoisomere $a.a'$-Imino-dipropionitril B (s. u.).

Inaktive $a.a'$-Imino-dipropionsäure B $C_6H_{11}O_4N = HO_2C\cdot CH(CH_3)\cdot NH\cdot CH(CH_3)\cdot CO_2H$ *(S. 399)*. *B.* Durch Verseifen von $a.a'$-Imino-dipropionitril B (s. u.) mit konz. Salzsäure oder Barytwasser (DUBSKY, *B.* **49**, 1047, 1051). — Nadeln (aus Wasser). Beginnt bei 230° zu sintern, zersetzt sich bei 233—235°. Verhält sich gegen Alkalien wie eine einbasische Säure. — Gibt mit absol. Salpetersäure N-Nitro-[$a.a'$-imino-dipropionsäure] (S. 498) (D., *B.* **49**, 1055). — $NH_4C_6H_{10}O_4N$. Täfelchen (aus wäßr. Alkohol). Beginnt bei 200° zu sintern, F: 230—235° (D., *B.* **49**, 1053). Die wäßr. Lösung reagiert neutral. — $CuC_6H_9O_4N$ (über H_2SO_4 bei 100°). Blaugrünes Pulver. 100 cm³ Wasser lösen bei 20° 5,96 g (D., *B.* **49**, 1053). Die wäßr. Lösung reagiert neutral. — $CuC_6H_9O_4N + NH_3 + 1$ oder $1^1/_2H_2O$. Violettblaue Kryställchen (D., SPRITZMANN, *J. pr.* [2] **96**, 119). — $Ba(C_6H_{10}O_4N)_2$. Löslich in Wasser. Reagiert schwach alkalisch (D., *B.* **49**, 1054). — $BaC_6H_9O_4N$. Krystalle. Unlöslich in kaltem Wasser; reagiert alkalisch auf Lackmus (D.). — $ZnC_6H_9O_4N$. Mikroskopische Täfelchen. 100 cm³ Wasser lösen bei 20° 0,75 g; in heißem Wasser anscheinend schwerer löslich (D.). Die wäßr. Lösung reagiert fast neutral. — $C_6H_{11}O_4N + HNO_3$. Krystallmasse. Zersetzt sich bei 125—140° (D., *B.* **49**, 1055).

Dimethylester $C_8H_{15}O_4N = CH_3\cdot O_2C\cdot CH(CH_3)\cdot NH\cdot CH(CH_3)\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Aus $a.a'$-Imino-dipropionitril B durch Erhitzen mit absol. Methanol und konz. Schwefelsäure (DUBSKY, *B.* **49**, 1057). — Kp_{30}: 122—124°.

Monoamid $C_6H_{12}O_3N_2 = HO_2C\cdot CH(CH_3)\cdot NH\cdot CH(CH_3)\cdot CO\cdot NH_2$ *(S. 399)*. *B.* Aus dem Dinitril (s. u.) durch Einw. von H_2O_2 in wäßrig-alkoholischer Lösung bei 30—40° (DUBSKY, *B.* **49**, 1057). Durch längeres Kochen des Diamids (s. u.) mit Wasser (D.). — Blättchen mit $1^1/_2$ H_2O (aus verd. Alkohol oder Methanol). F: 210°. Schwer löslich in Essigester, Aceton, Chloroform, leichter in Methanol. — Geht bei raschem Erhitzen im Vakuum auf 200—250° zum geringen Teil in 3.5-Dioxo-2.6-dimethyl-piperazin über.

Diamid $C_6H_{13}O_2N_3 = H_2N\cdot CO\cdot CH(CH_3)\cdot NH\cdot CH(CH_3)\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Aus dem Dimethylester und methylalkoholischem Ammoniak bei gewöhnlicher Temperatur (DUBSKY, *B.* **49**, 1057). — Krystalle. F: 127°. — Gibt bei mehrstündigem Erhitzen auf 120—130° 3.5-Dioxo-2.6-dimethyl-piperazin und dessen Ammoniumsalz (?).

Dinitril, $a.a'$-Imino-dipropionitril B $C_6H_9N_3 = NH[CH(CH_3)\cdot CN]_2$. *B.* Aus a-Amino-propionitril durch Einw. von Acetaldehyd und Blausäure (DUBSKY, *B.* **49**, 1048, 1049). Aus a-Amino-propionitril beim Sieden unter gewöhnlichem Druck (D., *B.* **49**, 1050). Wurde bei Versuchen zur Darstellung von $a.a'$-Imino-dipropionitril A aus Acetaldehydammoniak und Blausäure nach A. STRECKER (*A.* **75**, 29) und URECH (*B.* **6**, 1115) erhalten (DU., *B.* **49**, 1047). — Nadeln (aus Äther). Schmilzt ebenso wie $a.a'$-Imino-dipropionitril A bei 68°. Leicht löslich

in Alkohol, Essigester, Äther, schwerer in kaltem Wasser. — Gibt mit konz. Salzsäure oder mit Barytwasser α.α'-Imino-dipropionsäure B (D., *B.* **49**, 1051). Liefert bei Einw. von H_2O_2 in wäßrig-alkoholischer Lösung bei 30—40° das Monoamid der Säure B (S. 497) (D., *B.* **49**, 1057). Gibt mit absol. Salpetersäure unter Kühlung N-Nitro-[α.α'-imino-dipropionitril] (S. 499) (D., *B.* **49**, 1051). — $C_6H_9N_3$ + HCl. Färbt sich von 100° an gelb, zersetzt sich bei ca. 137—143° (D., *B.* **49**, 1049). Leicht löslich in kaltem Wasser und Alkohol. — $C_6H_9N_3$ + HNO_3. Zersetzliche Krystalle. Färbt sich bei 85° gelb, zersetzt sich bei 100—103° (D., *B.* **49**, 1050).

[β.β-Dicarbäthoxy-vinyl]-alaninäthylester bezw. **[β.β-Dicarbäthoxy-äthyliden]-alaninäthylester** $C_{13}H_{21}O_6N$ = $(C_2H_5\cdot O_2C)_2C{:}CH\cdot NH\cdot CH(CH_3)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ bezw. $(C_2H_5\cdot O_2C)_2CH\cdot CH{:}N\cdot CH(CH_3)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Durch Einw. von salzsaurem Alaninäthylester auf die Natriumverbindung des α.γ-Dicarboxy-glutaconsäure-tetraäthylesters in siedendem Alkohol (LEVY, *Soc.* **105**, 29). — Gelbliche zähe Flüssigkeit. Kp_{10}: 206—207°. — Liefert mit Anilin bei 150° Anilinomethylenmalonsäure-äthylester-anilid (Syst. No. 1654).

Äthylen-bis-[α-amino-propionsäure] $C_8H_{16}O_4N_2$ = $HO_2C\cdot CH(CH_3)\cdot NH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot NH\cdot CH(CH_3)\cdot CO_2H$. *B.* Aus salzsaurem Äthylen-bis-[α-amino-propionitril] durch Eintragen in ein gekühltes Gemisch von konz. Schwefelsäure und rauchender Salzsäure (SCHLESINGER, *B.* **45**, 1490; Ж. **46**, 1585). — Amorph. F: ca. 262° (Zers.). Unlöslich in neutralen Lösungsmitteln; leicht löslich in Alkalien und Säuren. — $CuC_8H_{14}O_4N_2$. Blau. Ziemlich löslich in Wasser, unlöslich in Methanol. Kryoskopisches Verhalten und elektrische Leitfähigkeit in Wasser: SCH., Ж. **46**, 1577; *C.* **1915** II, 73. — $C_8H_{16}O_4N_2$ + 2HCl. Nadeln. Zersetzt sich bei 214°. Sehr leicht löslich in Wasser.

Diäthylester $C_{12}H_{24}O_4N_2$ = $C_2H_5\cdot O_2C\cdot CH(CH_3)\cdot NH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot NH\cdot CH(CH_3)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. Kp_{14}: 170°. D_4^{20}: 1,0297. n_D^{20}: 1,4483. Leicht löslich in Äther, unlöslich in Wasser (SCHLESINGER, *B.* **45**, 1491; Ж. **46**, 1586).

Äthylen-bis-[α-amino-propionitril], N.N'-Bis-[α-cyan-äthyl]-äthylendiamin $C_8H_{14}N_4$ = $NC\cdot CH(CH_3)\cdot NH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot NH\cdot CH(CH_3)\cdot CN$. *B.* Durch Einw. von Acetaldehyd und KCN auf salzsaures Äthylendiamin in Wasser (SCHLESINGER, *B.* **45**, 1489; Ж. **46**, 1584). — Zerfällt beim Erhitzen mit Salzsäure in Äthylendiamin, Acetaldehyd und HCN. Gibt beim Eintragen in ein gekühltes Gemisch von konz. Schwefelsäure und rauchender Salzsäure Äthylen-bis-[α-amino-propionsäure]. — $C_8H_{14}N_4$ + 2HCl. Krystalle. Leicht löslich in Wasser.

Pentamethylen-bis-[α-amino-propionsäure] $C_{11}H_{22}O_4N_2$ = $HO_2C\cdot CH(CH_3)\cdot NH\cdot [CH_2]_5\cdot NH\cdot CH(CH_3)\cdot CO_2H$. *B.* Aus dem durch Umsetzung von salzsaurem Pentamethylendiamin mit Acetaldehyd und KCN entstehenden Dinitril durch Erwärmen mit rauchender Salzsäure (SCHLESINGER, Ж. **47**, 1175; *C.* **1916** I, 1065; vgl. *B.* **47**, 2413). — Krystalle mit 1 H_2O (aus verd. Alkohol). Schmilzt wasserfrei auch über 300° noch nicht. Sehr leicht löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol. — $CuC_{11}H_{20}O_4N_2$ + $1^1/_2$(?)H_2O. Blau. Unlöslich in Wasser und Alkohol, leicht löslich in geschmolzenem Phenol mit blauvioletter Farbe. — $C_{11}H_{22}O_4N_2$ + 2HCl. Zersetzt sich beim Erhitzen. Sehr leicht löslich in Wasser.

Dimethylester $C_{13}H_{26}O_4N_2$ = $CH_3\cdot O_2C\cdot CH(CH_3)\cdot NH\cdot [CH_2]_5\cdot NH\cdot CH(CH_3)\cdot CO_2\cdot CH_3$. Kp_{14}: 193°. D_4^{20}: 1,0216. n_D^{20}: 1,4533; leicht löslich in Äther, sehr wenig in Wasser (SCHLESINGER, Ж. **47**, 1176; *C.* **1916** I, 1065). — $C_{13}H_{26}O_4N_2$ + 2HCl. Pulver. Zersetzt sich bei 173°. Leicht löslich in Wasser und Alkohol.

Glycyl-dl-alanin $C_5H_{10}O_3N_2$ = $H_2N\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH\cdot CH(CH_3)\cdot CO_2H$ *(S. 400)*. Über ein Kupfersalz vgl. KOBER, SUGIURA, *J. biol. Chem.* **13**, 8.

Isäthionyl-dl-alanin $C_5H_{11}O_5NS$ = $HO\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot SO_2\cdot NH\cdot CH(CH_3)\cdot CO_2H$(?). *B.* Beim Erhitzen äquimolekularer Mengen Alanin und Isäthionsäure auf 140° (SALKOWSKI, *H.* **101**, 7). — Krystalle (aus 70%igem Alkohol). F: 242° (Zers.). Leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol. Die wäßr. Lösung reagiert gegen Lackmus sauer. Treibt aus Alkalicarbonaten CO_2 aus. — Reduziert ammoniakalische Silberlösung. Wird von 0,1 n-Natronlauge allmählich in die Komponenten zerlegt. Beim Erhitzen mit Na_2CO_3 entstehen Na_2S, Na_2SO_3 und Na_2SO_4.

N-Nitro-[α.α'-imino-dipropionsäure] $C_6H_{10}O_6N_2$ = $O_2N\cdot N[CH(CH_3)\cdot CO_2H]_2$. *B.* Durch Erhitzen von α.α'-Imino-dipropionsäure B mit absol. Salpetersäure (DUBSKY, *B.* **49**, 1055). — Krystalle. Zersetzt sich bei 175—180°. Leicht löslich in Alkohol, Methylalkohol, Aceton, löslich in Essigester, Chloroform, Benzol und kaltem Wasser, kaum löslich in kalter konz. Salzsäure. — $(NH_4)_2C_6H_8O_6N_2$. Nadeln (aus Wasser) (D.). — $Na_2C_6H_8O_6N_2$ + $^1/_2H_2O$. Krystalle (aus Wasser) (D.). — $CuC_6H_8O_6N_2$. Bläulichgrün. 100 cm^3 Wasser lösen bei 20° 0,49 g (D.). — $CuC_6H_8O_6N_2$ + $2NH_3$ + $2H_2O$. Violettblau (D., SPRITZMANN, *J. pr.* [2] **96**, 120). — $CaC_6H_8O_6N_2$. Krystallinisch (D.). — $BaC_6H_8O_6N_2$. Krystallinisch (D.). — $ZnC_6H_8O_6N_2$. Krystallinisch. Leicht löslich in Wasser mit neutraler Reaktion (D.).

N-Nitro-[α.α'-imino-dipropionitril] A $C_6H_8O_2N_4$ = $O_2N\cdot N[CH(CH_3)\cdot CN]_2$. *B.* Wurde einmal aus α.α'-Imino-dipropionitril B(?) und absol. Salpetersäure erhalten (DUBSKY, *B.* **49**, 1046, 1051). — Gelbliche Blättchen (aus verd. Alkohol). Sintert bei 98—99°; F: 103°.

N-Nitro-[α.α'-imino-dipropionitril] B $C_6H_8O_2N_4$ = $O_2N\cdot N[CH(CH_3)\cdot CN]_2$. *B.* Aus α.α'-Imino-dipropionitril B und absol. Salpetersäure (DUBSKY, *B.* **49**, 1046, 1051). — Farblose Blättchen. F: 96°.

β-Amino-propionsäure und ihre Abkömmlinge.

2-Amino-äthan-carbonsäure-(1), β-Amino-propionsäure, β-Alanin $C_3H_7O_2N$ = $H_2N\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO_2H$ *(S. 401). V.* Im LIEBIGschen Fleischextrakt (ENGELAND, *Z. Nahr.-Genußm.* **16**, 663; *C.* **1909** I, 566; vgl. MICKO, *H.* **56**, 192; *Z. Nahr.-Genußm.* **27** [1914], 498), vielleicht als Produkt der Hydrolyse von Carnosin (GULEWITSCH, *H.* **73**, **445** Anm. 2; vgl. KAPLANSKY, *H.* **158**, 19). — *B.* Aus β-Jod-propionsäure und 10 Tln. 25%igem Ammoniak bei gewöhnlicher Temperatur (ABDERHALDEN, FODOR, *H.* **85**, 114). {Bei 2-stdg. Erwärmen von Succinimid .... (HOOGEWERFF, VAN DORP, *R.* **10**, 5; ....}; HALE, HONAN, *Am. Soc.* **41**, 774). Bei der Hydrolyse von Carnosin (Syst. No. 3776) mit Barytlösung (GULEWITSCH, *H.* **73**, 435) oder mit verd. Säuren (GU., *H.* **73**, 445 Anm. 2). Bei der Einw. von Fäulnisbakterien auf l-Asparaginsäure (ACKERMANN, *Z. Biol.* **56**, 87; vgl. indessen AB., F., *H.* **85**, 113). — F: 200° (AB., F., *H.* **85**, 115). — Spaltet bei schwachem Erhitzen mit verd. Alkalien oder mit Bleioxyd NH_3 ab (AB., F., *H.* **85**, 119). — Unterscheidung von β-Alanin und dl-Alanin durch das Verhalten ihrer α-Naphthylcarbamidsäurederivate: G., *H.* **73**, 445. — $Cu(C_3H_6O_2N)_2 + 6H_2O$. Extinktionskoeffizienten von wäßr. Lösungen: LEY, HEGGE, *B.* **48**, 73. — $2C_3H_7O_2N + 2HCl + PtCl_4$. Dunkelgelbe Nadeln. Zersetzt sich bei 188°; leicht löslich in Wasser und Alkohol (ENGELAND; ACK., *Z. Biol.* **56**, 89).

β-Amino-propionsäuremethylester $C_4H_9O_2N$ = $H_2N\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot CH_3$ *(S. 402). B.* Vgl. auch HALE, HONAN, *Am. Soc.* **41**, 775.

β-Amino-propionsäureäthylester $C_5H_{11}O_2N$ = $H_2N\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ *(S. 402). B.* {Aus β-Amino-propionsäure ... (HOOGEWERFF, VAN DORP, *R.* **9**, 54 ...}; ABDERHALDEN, FODOR, *H.* **85**, 115; HALE, HONAN, *Am. Soc.* **41**, 774); man erhält den freien Ester durch Umsetzung des Hydrochlorids mit Natriummethylat in Methanol (A., F.). — Kp_{14}: 58° (A., F., *H.* **85**, 118). — Verwandelt sich bei längerem Aufbewahren in geschlossenem Gefäß in eine Krystallmasse (A., F.). Zerfällt bei der Destillation oder beim Erwärmen mit Natronlauge teilweise in NH_3 und Acrylsäureäthylester (A., F.). — $C_5H_{11}O_2N + HCl$. F: 64° (A., F.), 65,5° (H., H.). Bleibt bei 2 Monate langem Aufbewahren über H_2SO_4 unverändert (A., F.).

β-Dimethylamino-propionsäuremethylester $C_6H_{13}O_2N$ = $(CH_3)_2N\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot CH_3$ *(S. 403).*

S. 403, Z. 29 v. o. statt „β-Jod-propionsäure" lies „β-Jod-propionsäuremethylester".

β-Dimethylamino-propionsäurehydrazid $C_5H_{13}ON_3$ = $(CH_3)_2N\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH\cdot NH_2$. *B.* Aus β-Dimethylamino-propionsäuremethylester und Hydrazinhydrat (CURTIUS, *J. pr.* [2] **95**, 343). — Gelber Sirup. Sehr leicht löslich in Wasser, Alkohol, Benzol und Ligroin, unlöslich in Äther. — Geht beim Aufbewahren in N.N'-Bis-[β-dimethylamino-propionyl]-hydrazin über. — $C_5H_{13}ON_3 + 2HCl$. Weißes Pulver. F: 146—147° (Zers.) nach vorherigem Erweichen. Sehr leicht löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol, Äther und Benzol.

N.N'-Bis-[β-dimethylamino-propionyl]-hydrazin $C_{10}H_{22}O_2N_4$ = $(CH_3)_2N\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH\cdot NH\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot N(CH_3)_2$. *B.* Aus β-Dimethylamino-propionsäurehydrazid beim Aufbewahren (CURTIUS, *J. pr.* [2] **95**, 344). — Weiße Krystalle (aus Benzol). F: 115,5°. — $C_{10}H_{22}O_2N_4 + 2HCl$. Pulver. Schmilzt unscharf bei 126°.

β-Dimethylamino-propionsäure-hydroxymethylat, Ammoniumbase des β-Dimethylamino-propionsäure-methylbetains $C_6H_{15}O_3N$ = $(CH_3)_3N(OH)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO_2H$ *(S. 403). B.* Durch Oxydation von γ-Homocholin (S. 434) mit Permanganat (Berlin, *Z. Biol.* **57**, 30). — $2C_6H_{14}O_2N\cdot Cl + PtCl_4$. F: 216—217° (Zers.).

β-Dimethylamino-propionsäurenitril-hydroxymethylat, Trimethyl-[β-cyan-äthyl]-ammoniumhydroxyd $C_6H_{14}ON_2$ = $(CH_3)_3N(OH)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CN$. *B.* Das Chlorid entsteht aus β-Chlor-propionitril und Trimethylamin in alkoh. Lösung (EWINS, *Biochem. J.* **8**, 369). — $C_6H_{13}N_2\cdot Cl$. Hygroskopische Prismen (aus Alkohol). F: 228—229° (Zers.). Sehr wenig löslich in kaltem Alkohol. — $C_6H_{13}N_2\cdot Cl + AuCl_3$. Goldgelbe Nadeln (aus Wasser). F: 213—214°. — $2C_6H_{13}N_2\cdot Cl + PtCl_4$. Braungelbe Oktaeder (aus Wasser). F: 249—250° (Zers.). Ziemlich schwer löslich in heißem Wasser.

β-Methylenamino-propionsäure $C_4H_7O_2N$ = $CH_2{:}N\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Aus β-Amino-propionsäure und Formaldehyd in Wasser (FRANZEN, FELLMER, *J. pr.* [2] **95**, 307). — Krystallinisches Pulver. Enthält 1 Mol Krystallwasser. Leicht löslich in Wasser. — $Ca(C_4H_6O_2N)_2 + 2H_2O$. — $Ba(C_4H_6O_2N)_2 + 2H_2O$. Leicht löslich in Wasser.

Verbindung $C_7H_{10}O_5N_2$ = $OHC\cdot C(NO_2):CH\cdot NH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot CH_3$ bezw. $OHC\cdot CH(NO_2)\cdot CH:N\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Aus der Natriumverbindung des Nitromalondialdehyds und salzsaurem β-Amino-propionsäuremethylester in Gegenwart von Natriumacetat in 50%igem Alkohol (HALE, HONAN, *Am. Soc.* **41**, 776). — Blättchen (aus Methanol). F: 66°. Leicht löslich in Benzol, Chloroform, Aceton, Essigester und Eisessig, ziemlich in Alkohol, schwer in Äther, Ligroin und Wasser. — Zersetzt sich bei Einw. von starken Alkalien oder von Piperidin.

Verbindung $C_8H_{12}O_5N_2$ = $OHC\cdot C(NO_2):CH\cdot NH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ bezw. $OHC\cdot CH(NO_2)\cdot CH:N\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Analog der vorhergehenden Verbindung. — Prismen (aus Alkohol). F: 79° (HALE, HONAN, *Am. Soc.* **41**, 775). Leicht löslich in Benzol, Chloroform, Aceton und Essigester, ziemlich in Alkohol und Wasser, schwer in Äther und Ligroin.

α.β-Diamino-propionsäure und ihre Abkömmlinge.

Inakt. 1.2-Diamino-äthan-carbonsäure-(1), dl-α.β-Diamino-propionsäure $C_3H_8O_2N_2$ = $H_2N\cdot CH_2\cdot CH(NH_2)\cdot CO_2H$ *(S. 406)*. Zur Bildung aus α.β-Dibrom-propionsäure und Ammoniak vgl. noch FRANKLAND, *Soc.* **97**, 1318. — Liefert mit Kaliumcyanat in bromwasserstoffsaurer Lösung α.β-Diureido-propionsäure, die beim Eindampfen mit Salzsäure in Tetrahydroharnsäure (Syst. No. 3774) übergeht (F.). — Wird in Sodalösung durch Mercuriacetat fast vollständig gefällt und läßt sich aus dem Niederschlag durch H_2S wieder abscheiden (NEUBERG, KERB, *Bio. Z.* **40**, 511). — $Cu(C_3H_7O_2N_2)_2 + 4H_2O$. Die 0,01-molare wäßr. Lösung ist in dicker Schicht tief blauviolett, in dünner Schicht deutlich rotviolett; die Farbe schlägt auf Zusatz von Ammoniak oder Natronlauge in blauviolett, auf Zusatz von wenig Essigsäure in blauviolett, auf Zusatz von viel Essigsäure in Grün um (LEY, HEGGE, *B.* **48**, 76). Extinktionskoeffizienten der wäßr. Lösung: L., H., *B.* **48**, 73. — $C_3H_8O_2N_2 + HBr$. F: 238° (Zers.) (F.).

α.β-Bis-propylamino-propionsäure $C_9H_{20}O_2N_2$ = $CH_3\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot NH\cdot CH_2\cdot CH(NH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_3)\cdot CO_2H$. *B.* Aus α.β-Dibrom-propionsäure und Propylamin in siedendem absoluten Alkohol (FRANKLAND, SMITH, *Soc.* **103**, 999). — Das Hydrobromid liefert mit $AgNO_2$ in Wasser β-Propylamino-α-propylnitrosamino-propionsäure, mit Kaliumcyanat in salzsaurer Lösung β-Propylamino-α-propylureido-propionsäure und eine bei 216—217° schmelzende Substanz. — $C_9H_{20}O_2N_2 + HBr$. Nadeln (aus wäßr. Alkohol). F: 200° (Zers.). Sehr leicht löslich in kaltem Wasser, schwer in kaltem Alkohol, unlöslich in Äther. Die wäßr. Lösung reagiert neutral. — $C_9H_{20}O_2N_2 + HNO_3$. Nadeln (aus wäßr. Alkohol). F: 170° (Zers.).

α.β-Bis-[β.γ-dibrom-propyl-amino]-propionsäure $C_9H_{16}O_2N_2Br_4$ = $CH_2Br\cdot CHBr\cdot CH_2\cdot NH\cdot CH_2\cdot CH(NH\cdot CH_2\cdot CHBr\cdot CH_2Br)\cdot CO_2H$. *B.* Aus dem bromwasserstoffsauren Salz der α.β-Bis-allylamino-propionsäure und Brom in Wasser (FRANKLAND, SMITH, *Soc.* **103**, 1002). — Amorph. Unlöslich in kaltem Wasser und Äther, löslich in warmem Alkohol. Zersetzt sich beim Erhitzen.

α.β-Bis-allylamino-propionsäure $C_9H_{16}O_2N_2$ = $CH_2:CH\cdot CH_2\cdot NH\cdot CH_2\cdot CH(NH\cdot CH_2\cdot CH:CH_2)\cdot CO_2H$. *B.* Aus α.β-Dibrom-propionsäure und 4½ Mol Allylamin in siedendem absol. Alkohol (FRANKLAND, SMITH, *Soc.* **103**, 1002). — $C_9H_{16}O_2N_2 + HBr$. Nadeln (aus wäßr. Alkohol). F: 182° (Zers.). Sehr leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol, unlöslich in Äther. — $C_9H_{16}O_2N_2 + HNO_3$. Nadeln (aus wäßr. Alkohol). F: 165° (Zers.).

β-Propylamino-α-propylureido-propionsäure $C_{10}H_{21}O_3N_3$ = $CH_3\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot NH\cdot CH_2\cdot CH(CO_2H)\cdot N(CH_2\cdot CH_2\cdot CH_3)\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Aus α.β-Bis-propylamino-propionsäure und KCNO in salzsaurer Lösung (FRANKLAND, SMITH, *Soc.* **103**, 1000). — Prismen (aus Alkohol). F: 210° (Zers.). Leicht löslich in Wasser, schwer in kaltem Alkohol, unlöslich in Äther. — Liefert beim Erhitzen mit 25%iger Salzsäure 5-Propylaminomethyl-1-propyl-hydantoin (Syst. No. 3774).

β-Allylamino-α-allylureido-propionsäure $C_{10}H_{17}O_3N_3$ = $CH_2:CH\cdot CH_2\cdot NH\cdot CH_2\cdot CH(CO_2H)\cdot N(CH_2\cdot CH:CH_2)\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Aus α.β-Bis-allylamino-propionsäure und KCNO in salzsaurer Lösung (FRANKLAND, SMITH, *Soc.* **103**, 1003). — Krystalle (aus wäßr. Alkohol). F: 204,5° (Zers.). Sehr leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol, unlöslich in Äther.

β-Propylamino-α-propylnitrosamino-propionsäure $C_9H_{19}O_3N_3$ = $CH_3\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot NH\cdot CH_2\cdot CH(CO_2H)\cdot N(NO)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_3$. *B.* Durch Einw. von Silbernitrit auf das Hydrobromid der α.β-Bis-propylamino-propionsäure in Wasser unter Eiskühlung (FRANKLAND, SMITH, *Soc.* **103**, 1000). — Prismen (aus Wasser). F: 227° (Zers.). Schwer löslich in heißem Wasser und heißem Alkohol, unlöslich in Äther.

β-Allylamino-α-allylnitrosamino-propionsäure $C_9H_{15}O_3N_3$ = $CH_2:CH\cdot CH_2\cdot NH\cdot CH_2\cdot CH(CO_2H)\cdot N(NO)\cdot CH_2\cdot CH:CH_2$. *B.* Aus dem Hydrobromid der α.β-Bis-allylamino-propionsäure und $AgNO_2$ in Wasser unter Eiskühlung (FRANKLAND, SMITH, *Soc.* **103**, 1002). — Rechtwinklige Tafeln (aus Wasser). F: 204° (Zers.).

4. Aminoderivate der Monocarbonsäuren $C_4H_8O_2$.

1. ***Aminoderivate der Propan-carbonsäure-(1)*** $C_4H_8O_2 = CH_3\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO_2H$.

1-Amino-propan-carbonsäuren-(1), α-Amino-buttersäuren $C_4H_9O_2N = CH_3\cdot CH_2\cdot CH(NH_2)\cdot CO_2H$.

a) ***Rechtsdrehende α-Amino-buttersäure, d-α-Amino-buttersäure*** $C_4H_9O_2N = CH_3\cdot CH_2\cdot CH(NH_2)\cdot CO_2H$ *(S. 408)*. *B.* Man mischt d-α-Brom-buttersäure mit 25%igem wäßrigem Ammoniak unter Eiskühlung und bewahrt das Gemisch einige Tage bei 37° auf (ABDERHALDEN, CHANG, *H.* **77**, 475). Das Formylderivat entsteht durch Spaltung von dl-α-Formylamino-buttersäure mit Hilfe von Brucin; durch Verseifung mit 10%iger Salzsäure wird daraus d-α-Amino-buttersäure gewonnen (A., CH., WURM, *H.* **72**, 30). Bei Einw. eines Hefepräparates auf [dl-α-Amino-butyryl]-glycin (KOELKER, *H.* **73**, 312). — $[\alpha]_D^{20}$: +9,0° (in Wasser; p = 3,7) (K.), +8,12° (in Wasser; p = 2,8) (A., CH., W.).

[d-α-Amino-butyryl]-glycin $C_6H_{12}O_3N_2 = CH_3\cdot CH_2\cdot CH(NH_2)\cdot CO\cdot NH\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Aus [d-α-Brom-butyryl]-glycin mit 25%igem wäßr. Ammoniak bei 37° in 4 Tagen (ABDERHALDEN, CHANG, *H.* **77**, 484). — Krystallpulver (aus absolutem Alkohol und Wasser). F: 226° (korr.). $[\alpha]_D^{20}$: +26,83° (in Wasser; p = 1,6).

[d-α-Amino-butyryl]-glycyl-d-alanin $C_9H_{17}O_4N_3 = CH_3\cdot CH_2\cdot CH(NH_2)\cdot CO\cdot NH\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH\cdot CH(CH_3)\cdot CO_2H$. *B.* Aus [d-α-Brom-butyryl]-glycyl-d-alanin mit 25%igem wäßrigem Ammoniak bei 37° in 4 Tagen (ABDERHALDEN, CHANG, *H.* **77**, 479). — Amorphe Masse (aus Wasser + Alkohol). F: 239° (korr.). $[\alpha]_D^{20}$: —7,80° (in Wasser; p = 1,5). Unlöslich in organischen Lösungsmitteln. Die wäßr. Lösung reagiert auf Lackmus sauer.

[d-α-Amino-butyryl]-d-alanin $C_7H_{14}O_3N_2 = CH_3\cdot CH_2\cdot CH(NH_2)\cdot CO\cdot NH\cdot CH(CH_3)\cdot CO_2H$. *B.* Aus [d-α-Brom-butyryl]-d-alanin mit 25%igem wäßrigem Ammoniak bei 37° in 4 Tagen (ABDERHALDEN, CHANG, *H.* **77**, 481). — Nadeln (aus Wasser + Alkohol). F: 266° (korr.). $[\alpha]_D^{20}$: —12,55° (in 1n-Salzsäure; p = 3,2). Leicht löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol, Äther und Benzol.

Formyl-[d-α-amino-buttersäure] $C_5H_9O_3N = CH_3\cdot CH_2\cdot CH(CO_2H)\cdot NH\cdot CHO$. *B.* Aus dl-α-Formylamino-buttersäure über das Brucinsalz (ABDERHALDEN, CHANG, WURM, *H.* **72**, 29). — Schuppen (aus Alkohol). Sintert im geschlossenen Capillarrohr bei 100°, zersetzt sich bei 126° (korr.) (A., W., *H.* **82**, 170). $[\alpha]_D^{20}$: —27,74° (in Wasser; p = 4,3). Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol, sehr wenig in Aceton, unlöslich in Chloroform, Essigester, Äther und Petroläther.

Chloracetyl-[d-α-amino-buttersäure] $C_6H_{10}O_3NCl = CH_3\cdot CH_2\cdot CH(CO_2H)\cdot NH\cdot CO\cdot CH_2Cl$. *B.* Aus d-α-Amino-buttersäure und Chloracetylchlorid in Natronlauge (ABDERHALDEN, CHANG, WURM, *H.* **72**, 32). — Nadeln (aus Alkohol + Petroläther). Sintert bei 112°, schmilzt gegen 119°. Leicht löslich in Alkohol, Äther und Wasser, unlöslich in Petroläther. $[\alpha]_D^{20}$: —18,14° (in Wasser; p = 2,2).

Chloracetyl-[d-α-amino-butyryl]-d-alanin $C_9H_{15}O_4N_2Cl = CH_3\cdot CH_2\cdot CH(NH\cdot CO\cdot CH_2Cl)\cdot CO\cdot NH\cdot CH(CH_3)\cdot CO_2H$. *B.* Aus [d-α-Amino-butyryl]-d-alanin und Chloracetylchlorid in n-Natronlauge (ABDERHALDEN, CHANG, *H.* **77**, 482). — Nadeln (aus Essigester + Petroläther). F: 195° (korr.). $[\alpha]_D^{20}$: —61,94° (in Wasser; p = 2). Löslich in Wasser, Essigester, absol. Alkohol und Äther, unlöslich in Benzol und Chloroform.

[d-α-Brom-propionyl]-[d-α-amino-butyryl]-glycin $C_9H_{15}O_4N_2Br = CH_3\cdot CH_2\cdot CH(NH\cdot CO\cdot CHBr\cdot CH_3)\cdot CO\cdot NH\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Aus [d-α-Amino-butyryl]-glycin und d-α-Brom-propionylchlorid in n-Natronlauge (ABDERHALDEN, CHANG, *H.* **77**, 485). — Nadeln (aus Essigester + Petroläther). F: 166° (korr.). $[\alpha]_D^{20}$: —12,83° (in Wasser; p = 1,5). Löslich in Äther, absol. Alkohol und Wasser, unlöslich in Petroläther.

Glycyl-[d-α-amino-buttersäure] $C_6H_{12}O_3N_2 = CH_3\cdot CH_2\cdot CH(CO_2H)\cdot NH\cdot CO\cdot CH_2\cdot NH_2$. *B.* Aus Chloracetyl-[d-α-amino-buttersäure] mit wäßr. Ammoniak bei 37° (ABDERHALDEN, CHANG, WURM, *H.* **72**, 33). — Nadeln (aus verd. Alkohol). Färbt sich bei 215° gelb; schmilzt gegen 223° (korr.). $[\alpha]_D^{20}$: —20,33° (in Wasser; p = 5,3) (A., CH., *H.* **77**, 487). Leicht löslich in Wasser, sehr wenig in Methanol, sonst unlöslich (A., CH., W.). — Wird durch Hefepreßsaft angegriffen (A., CH., W., *H.* **72**, 26).

[d-α-Brom-butyryl]-glycyl-[d-α-amino-buttersäure] $C_{10}H_{17}O_4N_2Br = CH_3\cdot CH_2\cdot CHBr\cdot CO\cdot NH\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH\cdot CH(CO_2H)\cdot CH_2\cdot CH_3$. *B.* Aus Glycyl-[d-α-amino-buttersäure] und d-α-Brom-butyrylchlorid in n-Natronlauge unter guter Kühlung (ABDERHALDEN, CHANG, *H.* **77**, 476). — Nädelchen (aus Essigester + Petroläther). Beginnt bei 112° zu sintern; F: 141° (korr.). $[\alpha]_D^{20}$: +5,55° (in Wasser; p = 4). Leicht löslich in Äther, Essigester, Aceton, absol. Alkohol und Methanol, unlöslich in Benzol und Petroläther.

[d-α-Amino-butyryl]-glycyl-[d-α-amino-buttersäure] $C_{10}H_{19}O_4N_3 = CH_3\cdot CH_2\cdot CH(NH_2)\cdot CO\cdot NH\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH\cdot CH(CO_2H)\cdot CH_2\cdot CH_3$. *B.* Aus [d-α-Brom-butyryl]-glycyl-

[d-α-amino-buttersäure] mit 25%igem wäßrigem Ammoniak bei 37° in 4 Tagen (ABDERHALDEN, CHANG, *H.* 77, 477). — F: 241° (korr.; Zers.). $[\alpha]_D^{20}$: +12,75° (in Wasser; p = 1,4). Unlöslich in absol. Alkohol, Methanol, Petroläther und Chloroform, leicht löslich in Wasser.

Glycyl-[d-α-amino-butyryl]-d-alanin $C_9H_{17}O_4N_3$ = $H_2N\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH\cdot CH(CH_2\cdot CH_3)\cdot CO\cdot NH\cdot CH(CH_3)\cdot CO_2H$. *B.* Aus Chloracetyl-[d-α-amino-butyryl]-d-alanin und 25%igem wäßrigem Ammoniak bei 37° in 4 Tagen (ABDERHALDEN, CHANG, *H.* 77, 483). — F: 247° (korr.). $[\alpha]_D^{20}$: —76,62° (in Wasser; p = 1,9).

d-Alanyl-[d-α-amino-butyryl]-glycin $C_9H_{17}O_4N_3$ = $CH_3\cdot CH(NH_2)\cdot CO\cdot NH\cdot CH(CH_2\cdot CH_3)\cdot CO\cdot NH\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Aus [d-α-Brom-propionyl]-[d-α-amino-butyryl]-glycin und 25%igem wäßrigem Ammoniak bei 37° in 4 Tagen (ABDERHALDEN, CHANG, *H.* 77, 486). — Amorphe Masse (aus Wasser + Alkohol). F: 214° (korr.). $[\alpha]_D^{20}$: +13,86° (in n-Salzsäure; p = 0,8). Unlöslich in organischen Lösungsmitteln.

b) ***Linksdrehende α-Amino-buttersäure, l-α-Amino-buttersäure*** $C_4H_9O_2N$ = $CH_3\cdot CH_2\cdot CH(NH_2)\cdot CO_2H$ *(S. 408)*. *B.* Das Formylderivat entsteht durch Spaltung von dl-α-Formylamino-buttersäure mit Brucin; durch Verseifung mit 10%iger Salzsäure wird daraus l-α-Amino-buttersäure gewonnen (ABDERHALDEN, CHANG, WURM, *H.* 72, 30). — $[\alpha]_D^{20}$: —7,86° (in Wasser; p = 4,5). — Gibt in verd. Schwefelsäure mit Nitrosylbromid unter Eiskühlung d-α-Brom-buttersäure (A., CH., *H.* 77, 474).

[l-α-Amino-butyryl]-glycin $C_6H_{12}O_3N_2$ = $CH_3\cdot CH_2\cdot CH(NH_2)\cdot CO\cdot NH\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Durch Einw. eines Hefepräparats auf [dl-α-Amino-butyryl]-glycin (KOELKER, *H.* 73, 312). — $[\alpha]_D^{20}$: —86,5° (in Wasser; p = 5).

Formyl-[l-α-amino-buttersäure] $C_5H_9O_3N$ = $CH_3\cdot CH_2\cdot CH(CO_2H)\cdot NH\cdot CHO$. *B.* Aus dl-α-Formylamino-buttersäure über das Brucinsalz (ABDERHALDEN, CHANG, WURM, *H.* 72, 29; A., W., *H.* 82, 169). — Schuppen (aus Alkohol). Sintert im geschlossenen Capillarrohr bei 100°, zersetzt sich bei 126° (korr.). $[\alpha]_D^{20}$: +27,98° (in Wasser; p = 4,6).

Chloracetyl-[l-α-amino-buttersäure] $C_6H_{10}O_3NCl$ = $CH_3\cdot CH_2\cdot CH(CO_2H)\cdot NH\cdot CO\cdot CH_2Cl$. Nadeln (aus Essigester + Petroläther). F: 119° (korr.) (ABDERHALDEN, CHANG, WURM, *H.* 72, 34). $[\alpha]_D^{20}$: +19,00° (in Wasser; p = 6,1).

Glycyl-[l-α-amino-buttersäure] $C_6H_{12}O_3N_2$ = $CH_3\cdot CH_2\cdot CH(CO_2H)\cdot NH\cdot CO\cdot CH_2\cdot NH_2$. *B.* Aus Chloracetyl-[l-α-amino-buttersäure] mit wäßr. Ammoniak bei 37° (ABDERHALDEN, CHANG, WURM, *H.* 72, 34). — Färbt sich bei 215° gelb; schmilzt gegen 222°. $[\alpha]_D^{20}$: +18,29° (in Wasser; p = 6,2). — Wird durch Hefepreßsaft nicht angegriffen (A., CH., W., *H.* 72, 26).

c) ***Optisch aktive α-Amino-buttersäure von unbekannter Drehung*** $C_4H_9O_2N$ = $CH_3\cdot CH_2\cdot CH(NH_2)\cdot CO_2H$. *B.* Aus dem Ammoniumsalz der α-Keto-buttersäure bei Durchblutung der isolierten Leber (KONDO, *Bio. Z.* 38, 408). — Liefert mit β-Naphthalinsulfochlorid eine in alkoh. Lösung linksdrehende α-{[Naphthalin-sulfonyl-(2)]-amino}-buttersäure (Syst. No. 1526).

d) ***Inakt. α-Amino-buttersäure, dl-α-Amino-buttersäure*** $C_4H_9O_2N$ = $CH_3\cdot CH_2\cdot CH(NH_2)\cdot CO_2H$ *(S. 408)*. Zerstäubungs-Elektrizität wäßr. Lösungen: CHRISTIANSEN, CHRISTIANSEN, *H.* 107, 20. — Beim Kochen mit konz. Salzsäure findet geringe Abspaltung von NH_3 statt (ABDERHALDEN, WURM, *H.* 82, 167). Überführung in eine wasserlösliche Quecksilberverbindung: LÜDERS, D. R. P. 306198; *C.* 1918 II, 325; *Frdl.* 13, 987. Liefert mit Phenylsenföl in verd. Alkohol 5-Äthyl-3-phenyl-2-thio-hydantoin (BRAUTLECHT, *J. biol. Chem.* 10, 143). α-Amino-buttersäure gibt mit p-Nitro-benzylbromid in verd. Alkohol eine Verbindung vom Schmelzpunkt 223° (LYONS, REID, *Am. Soc.* 39, 1732). Bei Einw. von Hefe wird hauptsächlich die d-Komponente angegriffen (ABD., CHANG, W., *H.* 72, 25). — Die Abscheidung als Carbaminat durch CO_2 in barytalkalischer Lösung gibt keine befriedigenden Resultate (SIEGFRIED, SCHUTT, *H.* 81, 273). Der Nachweis durch Ninhydrin gelingt noch in Verdünnung von 1:16000 (ABD., SCHMIDT, *H.* 85, 146).

dl-α-Amino-buttersäureamid $C_4H_{10}ON_2$ = $CH_3\cdot CH_2\cdot CH(NH_2)\cdot CO\cdot NH_2$ *(S. 409)*. *B.* Das bromwasserstoffsaure Salz entsteht aus α-Brom-buttersäureäthylester und wäßr. Ammoniak (BERGELL, WÜLFING, *H.* 64, 357). — $C_4H_{10}ON_2+HBr$. Krystalle (aus Wasser + Alkohol). F: 185—188° (korr.). Leicht löslich in Wasser, löslich in heißem Alkohol, unlöslich in Äther und Chloroform.

[dl-α-Amino-butyryl]-glycin $C_6H_{12}O_3N_2$ = $CH_3\cdot CH_2\cdot CH(NH_2)\cdot CO\cdot NH\cdot CH_2\cdot CO_2H$ *(S. 409)*. Wird durch ein Hefepräparat in d-α-Amino-buttersäure, Glycin und [l-α-Amino-

butyryl]-glycin gespalten (KOELKER, *H.* **73**, 312). — Über ein Kupfersalz und sein Absorptionsspektrum in Wasser vgl. KOBER, SUGIURA, *J. biol. Chem.* **13**, 8; K., HAW, *Am. Soc.* **38**, 464.

[dl-α-Amino-butyryl]-glycylglycin $C_8H_{15}O_4N_3 = CH_3\cdot CH_2\cdot CH(NH_2)\cdot CO\cdot NH\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH\cdot CH_2\cdot CO_2H$. Über ein Kupfersalz und sein Absorptionsspektrum in neutraler und alkalischer Lösung vgl. KOBER, SUGIURA, *J. biol. Chem.* **13**, 9; K., HAW, *Am. Soc.* **38**, 466.

[dl-α-Amino-butyryl]-diglycylglycin $C_{10}H_{18}O_5N_4 = CH_3\cdot CH_2\cdot CH(NH_2)\cdot CO\cdot NH\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH\cdot CH_2\cdot CO_2H$. Über ein Kupfersalz und sein Absorptionsspektrum in neutraler und alkalischer wäßriger Lösung vgl. KOBER, SUGIURA, *J. biol. Chem.* **13**, 10; K., HAW, *Am. Soc.* **38**, 466.

dl-α-Isobutylamino-buttersäure $C_8H_{17}O_2N = CH_3\cdot CH_2\cdot CH(CO_2H)\cdot NH\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Aus 1 Mol α-Brom-buttersäure und 3 Mol Isobutylamin in wäßr. Lösung im Rohr bei 100—105° (NIVIÈRE, *C. r.* **152**, 1674). — Blättchen. Sublimiert beim Erhitzen unter Entwicklung ammoniakalischer Dämpfe. Löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Äther. — Bildet beim Erhitzen im HCl-Strom auf 180—200° Propylisobutylamin und CO_2. — Kupfersalz. Blaue, 2 Mol H_2O enthaltende Blättchen, die sich über H_2SO_4 unter Verlust von 1 Mol H_2O lila färben und bei 100—110° zersetzen. — Hydrochlorid. Krystalle mit 1,5(?) Mol H_2O. Verliert bei 100—110° HCl. — Chloraurat. Goldgelbe Krystalle. — Chloroplatinat. Rote Nadeln mit 2(?) Mol H_2O. Zersetzt sich bei 100—110°.

dl-α-Formylamino-buttersäure $C_5H_9O_3N = CH_3\cdot CH_2\cdot CH(CO_2H)\cdot NH\cdot CHO$. *B.* Aus dl-α-Amino-buttersäure und wasserfreier Ameisensäure auf dem Wasserbad (ABDERHALDEN, CHANG, WURM, *H.* **72**, 28). — Blättchen (aus Wasser), Nadeln (aus Alkohol). F: ca. 153°. Leicht löslich in Wasser und Alkohol, sehr wenig in Benzol, unlöslich in Chloroform, Essigester und Äther.

dl-α-Chloracetylamino-buttersäure $C_6H_{10}O_3NCl = CH_3\cdot CH_2\cdot CH(CO_2H)\cdot NH\cdot CO\cdot CH_2Cl$. *B.* Aus dl-α-Amino-buttersäure, Chloracetylchlorid und Natronlauge (ABDERHALDEN, CHANG, WURM, *H.* **72**, 31). — Blättchen (aus Essigester + Petroläther). F: 130° (korr.). Leicht löslich in Wasser, Alkohol und Äther, unlöslich in Petroläther.

Oxalyl-bis-[dl-α-amino-buttersäureäthylester] $C_{14}H_{24}O_6N_2 = CH_3\cdot CH_2\cdot CH(CO_2\cdot C_2H_5)\cdot NH\cdot CO\cdot CO\cdot NH\cdot CH(CO_2\cdot C_2H_5)\cdot CH_2\cdot CH_3$. *B.* Aus Oxalylchlorid und 2 Mol salzsaurem dl-α-Amino-buttersäureäthylester in siedendem Benzol (BORNWATER, *R.* **35**, 125). — Krystalle (aus Alkohol + Wasser). F: 63—64°. Leicht löslich in organischen Lösungsmitteln; sehr wenig löslich in heißem Wasser.

dl-α-Ureido-buttersäure $C_5H_{10}O_3N_2 = CH_3\cdot CH_2\cdot CH(CO_2H)\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$ *(S. 410)*. Krystalle (aus siedendem Wasser). F: 184° (Zers.) (WEST, *J. biol. Chem.* **34**, 192).

Imino-essigsäure-α-buttersäure $C_6H_{11}O_4N = CH_3\cdot CH_2\cdot CH(CO_2H)\cdot NH\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Man bringt salzsauren Aminoessigsäureäthylester, Propionaldehyd und KCN zur Reaktion und verseift das erhaltene Produkt mit Salzsäure (STADNIKOW, Ж. **42**, 889; *B.* **44**, 51). — Prismen mit 1 H_2O (aus Wasser). F: 104—105°. — $C_6H_{11}O_4N + HCl$. Krystalle. F: 175° bis 177° (Zers.). Leicht löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Äther.

Imino-essigsäure-α-buttersäure-diäthylester $C_{10}H_{19}O_4N = CH_3\cdot CH_2\cdot CH(CO_2\cdot C_2H_5)\cdot NH\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ *(S. 411)*. Vgl. auch STADNIKOW, *B.* **44**, 52.

α-[(β.β-Dicarbäthoxy-vinyl)-amino]-buttersäureäthylester bezw. **α-[(β.β-Dicarbäthoxy-äthyliden)-amino]-buttersäureäthylester** $C_{14}H_{23}O_6N = CH_3\cdot CH_2\cdot CH(CO_2\cdot C_2H_5)\cdot NH\cdot CH:C(CO_2\cdot C_2H_5)_2$ bezw. $CH_3\cdot CH_2\cdot CH(CO_2\cdot C_2H_5)\cdot N:CH\cdot CH(CO_2\cdot C_2H_5)_2$. *B.* Aus dem Natriumsalz des α.γ-Dicarboxy-glutaconsäure-tetraäthylesters und α-Amino-buttersäure-äthylester-hydrochlorid in siedendem Alkohol (LEVY, *Soc.* **105**, 31). — Gelbliches Öl. Kp_{12}: 214—215°.

Glycyl-[dl-α-amino-buttersäure] $C_6H_{12}O_3N_2 = CH_3\cdot CH_2\cdot CH(CO_2H)\cdot NH\cdot CO\cdot CH_2\cdot NH_2$. *B.* Aus dl-α-Chloracetylamino-buttersäure und 25%igem wäßr. Ammoniak bei 37° in 4 Tagen (ABDERHALDEN, CHANG, WURM, *H.* **72**, 32). — Nadeln (aus 50%igem Alkohol). F: 231° (korr.). Leicht löslich in Wasser, sonst unlöslich (A., CH., W.). — Gibt in Methanol beim Einleiten von HCl den Methylester, der beim Sättigen seiner alkoh. Lösung mit NH_3 3.6-Dioxo-2-äthyl-piperazin liefert (A., CH., *H.* **77**, 473). Wird durch Hefepreßsaft angegriffen (A., CH., W., **72**, 26). — Über ein Kupfersalz vgl. KOBER, SUGIURA, *J. biol. Chem.* **13**, 8.

Diglycyl-[dl-α-amino-buttersäure] $C_8H_{15}O_4N_3 = CH_3\cdot CH_2\cdot CH(CO_2H)\cdot NH\cdot CO\cdot CH_2\cdot NH\cdot CO\cdot CH_2\cdot NH_2$. Über ein Kupfersalz vgl. KOBER, SUGIURA, *J. biol. Chem.* **13**, 9.

2-Amino-propan-carbonsäuren-(1), β-Amino-buttersäuren $C_4H_9O_2N = CH_3\cdot CH(NH_2)\cdot CH_2\cdot CO_2H$.

a) ***Rechtsdrehende Form, d-β-Amino-buttersäure*** $C_4H_9O_2N = CH_3 \cdot CH(NH_2) \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. *B.* Man kocht d-β-Amino-buttersäuremethylester mit Wasser (E. Fischer, Scheibler, *C.* 1911 II, 443; *A.* **383**, 348). — $[\alpha]_D^{20}$: +35,3° (in Wasser; p = 9,6), +29,7° (in 1 n-Salzsäure; p = 9,4), +14,7° (in 1 n-Natronlauge; p = 9,0) (F., Sch.). — Gibt mit Nitrosylchlorid in starker Salzsäure in 2—3 Tagen linksdrehende β-Chlor-buttersäure (F., Sch.).

d-β-Amino-buttersäuremethylester $C_5H_{11}O_2N = CH_3 \cdot CH(NH_2) \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot CH_3$. Wurde nicht optisch-rein erhalten. — *B.* Durch Spaltung von dl-β-Amino-buttersäure-methylester mit d-Campher-β-sulfonsäure (E. Fischer, Scheibler, *C.* **1911** II, 443; *A.* **383**, 346). — Kp_{13}: 54—55°. D^{20}: 0,989. $[\alpha]_D^{20}$ (der teilweise racemisierten Verbindung): +8,91°. — Gibt mit $NaNO_2$ und Schwefelsäure l-β-Oxy-buttersäuremethylester.

d-β.β'-Imino-dibuttersäure $C_8H_{15}O_4N = HO_2C \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot NH \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. *B.* Aus dl-β.β'-Imino-dibuttersäure über das Brucinsalz (Scheibler, *B.* **45**, 2291). — F: 179—180° (korr.; Zers.). $[\alpha]_D^{20}$: +65,5° (in Wasser; p = 9,9).

Dimethylester $C_{10}H_{19}O_4N = CH_3 \cdot O_2C \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot NH \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot CH_3$. *B.* Aus d-β.β'-Imino-dibuttersäure und methylalkoholischer Salzsäure (Scheibler, *B.* **45**, 2292, 2297). Entsteht neben meso-β.β'-Imino-dibuttersäure-dimethylester aus d-β-Amino-buttersäuremethylester und Crotonsäuremethylester bei 37° in 6 Wochen (Sch.). — $C_{10}H_{19}O_4N + HCl$. Krystalle (aus Essigsäuremethylester). F: 163—164° (korr.). $[\alpha]_D^{20}$: +42,1° (in Methanol; p = 9,7). — Chloroplatinat. F: 200—201° (korr.; Zers.).

b) ***Linksdrehende Form, l-β-Amino-buttersäure*** $C_4H_9O_2N = CH_3 \cdot CH(NH_2) \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. *B.* Man kocht l-β-Amino-buttersäuremethylester mit Wasser (E. Fischer, Scheibler, *C.* **1911** II, 443; *A.* **383**, 346). — Prismen (aus Methanol). Zersetzt sich gegen 220°, ohne zu schmelzen. $[\alpha]_D^{20}$: —35,2° (in Wasser; p = 10). — Gibt mit $NaNO_2$ und Schwefelsäure d-β-Oxy-buttersäure. Mit Nitrosylchlorid in salzsaurer Lösung entsteht rechtsdrehende β-Chlor-buttersäure.

l-β-Amino-buttersäuremethylester $C_5H_{11}O_2N = CH_3 \cdot CH(NH_2) \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot CH_3$. Wurde nicht optisch-rein erhalten. — *B.* Durch Spaltung von dl-β-Amino-buttersäuremethylester mit d-Campher-β-sulfonsäure (E. Fischer, Scheibler, *C.* **1911** II, 443; *A.* **383**, 344). — Kp_{13}: 54—55°. D^{19}: 0,991. $[\alpha]_D^{19}$: —6,97°.

l-β.β'-Imino-dibuttersäure $C_8H_{15}O_4N = HO_2C \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot NH \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. *B.* Aus dl-β.β'-Imino-dibuttersäure über das Brucinsalz (Scheibler, *B.* **45**, 2288). — Tafeln (aus verd. Alkohol). F: 179—180° (korr.; Zers.). $[\alpha]_D^{20}$: —65,3° (in Wasser; p = 9,8). Leicht löslich in heißem Wasser, ziemlich leicht in siedendem Methanol, schwer in absol. Alkohol.

Dimethylester $C_{10}H_{19}O_4N = CH_3 \cdot O_2C \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot NH \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot CH_3$. $C_{10}H_{19}O_4N + HCl$. Nadeln (aus Essigsäuremethylester). F: 163—164° (korr.) (Scheibler, *B.* **45**, 2290). $[\alpha]_D^{20}$: —42,2° (in Methanol; p = 10,1). — Chloroplatinat. Gelbbraune Krystalle (aus Methanol). F: 200—201° (korr.; Zers.). Schwer löslich in Methanol.

c) ***Inakt. Form, dl-β-Amino-buttersäure*** $C_4H_9O_2N = CH_3 \cdot CH(NH_2) \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ *(S. 412)*. *B.* Zur Darstellung aus Crotonsäure und konzentriertem wäßrigem Ammoniak nach Engel (*C. r.* **106**, 1677; *Bl.* [2] **50**, 102) vgl. auch E. Fischer, Scheibler, *C.* **1911** II, 442; *A.* **383**, 339; Sch., *B.* **45**, 2278; Stadnikow, *B.* **44**, 46. Aus dl-β.β'-Imino-dibuttersäure durch 24-stdg. Erhitzen mit überschüssigem wäßrigem Ammoniak auf 130—140° (F., Sch.). Man reduziert Acetessigesterphenylhydrazon mit Aluminiumamalgam und verseift den hierbei entstandenen Ester durch Kochen der alkal. Flüssigkeit (E. Fischer, Groh, *A.* **383**, 365). — F: 193—194° (korr.) (F., Gr.). — Liefert mit dem Bariumsalz der Crotonsäure in Wasser im Autoklaven bei 120° ein Gemisch aus dl- und meso-β.β'-Imino-dibuttersäure (Sch.). — $Cu(C_4H_8O_2N)_2$. Enthält nach E. Fischer, Scheibler nur $3H_2O$.

dl-β-Amino-buttersäuremethylester $C_5H_{11}O_2N = CH_3 \cdot CH(NH_2) \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot CH_3$. Stark riechende Flüssigkeit. Kp_{13}: 54—55° (E. Fischer, Scheibler, *C.* **1911** II, 442; *A.* **383**, 338). D^{20}: 0,993. Leicht löslich in Wasser, Alkohol, Äther und Ligroin — Gibt beim Kochen mit Wasser dl-β-Amino-buttersäure.

dl-β-Amino-buttersäureäthylester $C_6H_{13}O_2N = CH_3 \cdot CH(NH_2) \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ *(S. 412)*. *B.* Aus Crotonsäureäthylester und alkoh. Ammoniak bei 105—110° in 7 Stdn. (Philippi, Spenner, *M.* **36**, 103). {Durch kurzes Kochen ... Chlorwasserstoff ... β-Amino-buttersäure ... Stadnikow, Ж. **41**, 902; *C.* **1909** II, 1988}; *B.* **44**, 46). — Kp_{14}: 60—61° (Ph., Sp.). — Das salzsaure Salz gibt mit Acetaldehyd und KCN ein Produkt, aus welchem

beim Kochen mit Salzsäure Imino-α-propionsäure-β-buttersäure entsteht (STADNIKOW, Ж. 41, 897; C. 1909 II, 1869; B. 44, 43).

dl-β-Methylamino-buttersäure $C_5H_{11}O_2N = CH_3\cdot NH\cdot CH(CH_3)\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Durch Erhitzen von Crotonsäure mit Methylamin in Wasser auf 140° im Rohr (SCHEIBLER, MAGASANIK, *B.* 48, 1812). Durch Erhitzen von β-Chlor-buttersäure mit alkoh. Methylaminlösung auf 100° im Rohr (SCH., M.).

dl-β-Methylamino-buttersäuremethylester $C_6H_{13}O_2N = CH_3\cdot NH\cdot CH(CH_3)\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot CH_3$. Kp_{15}: 66° (SCH., M.).

Imino-essigsäure-β-buttersäure, dl-β-[Carboxymethyl-amino]-buttersäure $C_6H_{11}O_4N = HO_2C\cdot CH_2\cdot NH\cdot CH(CH_3)\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Man erhitzt Crotonsäure und Glykokoll in wäßr. Ammoniak im Rohr 30 Stdn. auf 120—130°; eine bessere Ausbeute erhält man, wenn man die Natriumsalze der beiden Säuren mit Wasser kocht (STADNIKOW, Ж. 42, 886; *B.* 44, 49). — Nadeln. F: 200° (Zers.). Leicht löslich in heißem Wasser, unlöslich in organischen Lösungsmitteln.

Imino-essigsäure-β-buttersäure-diäthylester $C_{10}H_{19}O_4N = C_2H_5\cdot O_2C\cdot CH_2\cdot NH\cdot CH(CH_3)\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. Flüssigkeit. Kp_{14}: 139° (STADNIKOW, Ж. 42, 886; *B.* 44, 49). D_4^{20}: 1,0340. n_D^{20}: 1,4370. Leicht löslich in Alkohol und Äther.

Imino-α-propionsäure-β-buttersäure $C_7H_{13}O_4N = CH_3\cdot CH(CO_2H)\cdot NH\cdot CH(CH_3)\cdot CH_2\cdot CO_2H$ *(S. 412)*. Vgl. auch STADNIKOW, *B.* 44, 43.

Imino-α-propionsäure-β-buttersäure-diäthylester $C_{11}H_{21}O_4N = C_2H_5\cdot O_2C\cdot CH(CH_3)\cdot NH\cdot CH(CH_3)\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ *(S. 412)*. Vgl. auch STADNIKOW, *B.* 44, 44.

β.β'-Imino-dibuttersäuren $C_8H_{15}O_4N = HO_2C\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)\cdot NH\cdot CH(CH_3)\cdot CH_2\cdot CO_2H$ *(S. 412)*. Die im *Hptw.* beschriebene, von STADNIKOW (Ж. 41, 902; *B.* 44, 47) aus Crotonsäure und wäßr. Ammoniak dargestellte β.β'-Imino-dibuttersäure stellt ein Gemisch der dl- und der meso-Form dar, desgleichen der von ST. (Ж. 41, 914; *B.* 44, 46) beschriebene β.β'-Imino-dibuttersäure-diäthylester (SCHEIBLER, *B.* 45, 2274). Ein Gemisch aus dl- und meso-Form entsteht auch beim Erhitzen von crotonsaurem Barium mit dl-β-Aminobuttersäure und Wasser auf 120° (SCH., *B.* 45, 2279). Ein Gemisch aus dl- und meso-β.β'-Imino-dibuttersäure-dimethylester entsteht bei längerer Einw. von Crotonsäuremethylester auf dl-β-Amino-buttersäuremethylester bei 37° (SCH., *B.* 45, 2295).

a) ***dl-β.β'-Imino-dibuttersäure*** $C_8H_{15}O_4N = HO_2C\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)\cdot NH\cdot CH(CH_3)\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Man verestert das rohe, aus dl- und meso-Form bestehende β.β'-Imino-dibuttersäuregemisch mit Methanol und HCl, trennt das erhaltene Estergemisch über die Chloroplatinate und verseift den racemischen Dimethylester mit siedender Salzsäure (SCHEIBLER, *B.* 45, 2284, 2287). — Krystalle (aus Alkohol). F: 158—160° (korr.; Zers.) (SCH.). — Beim Erhitzen mit wäßr. Ammoniak entsteht β-Aminobuttersäure (E. FISCHER, SCH., *A.* 383, 339; SCH.).

dl-β.β'-Imino-dibuttersäure-dimethylester $C_{10}H_{19}O_4N = CH_3\cdot O_2C\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)\cdot NH\cdot CH(CH_3)\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot CH_3$. — $C_{10}H_{19}O_4N + HCl$. Nadeln (aus Essigsäuremethylester). F: 142—143° (korr.). Leicht löslich in Alkohol und Methanol, ziemlich schwer in Essigester, fast unlöslich in Äther (SCH.). — $2C_{10}H_{19}O_4N + 2HCl + PtCl_4$. Gelbbraune Blättchen. F: 195° bis 196° (Zers.). Schwer löslich in Methanol (SCH.).

β.β'-Imino-dibuttersäure-diäthylester $C_{12}H_{23}O_4N = C_2H_5\cdot O_2C\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)\cdot NH\cdot CH(CH_3)\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ *(S. 412)*. Über die Einheitlichkeit s. o. bei β.β'-Imino-dibuttersäuren.

b) ***meso-β.β'-Imino-dibuttersäure*** $C_8H_{15}O_4N = HO_2C\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)\cdot NH\cdot CH(CH_3)\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* S. o. bei dl-β.β'-Imino-dibuttersäure (SCHEIBLER, *B.* 45, 2288). — Krystalle. F: 177—178° (korr.; Zers.); leicht löslich in kaltem Wasser; ziemlich leicht in siedendem Methanol, schwer in absol. Alkohol (SCH., MAGASANIK, *B.* 48, 1810).

meso-β.β'-Imino-dibuttersäure-dimethylester $C_{10}H_{19}O_4N = CH_3\cdot O_2C\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)\cdot NH\cdot CH(CH_3)\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot CH_3$. Kp_{10}: 130° (SCHEIBLER, MAGASANIK, *B.* 48, 1811). — $C_{10}H_{19}O_4N + HCl$. Prismen (aus Essigsäuremethylester), Tafeln (aus Methanol + Äther). F: 114—115° (korr.) (SCH., *B.* 45, 2288). — $2C_{10}H_{19}O_4N + 2HCl + PtCl_4$. Rotbraune Krystalle (aus Methanol + Essigsäuremethylester). F: 134—135° (korr.) (SCH., *B.* 45, 2286).

N-Nitroso-[imino-α-propionsäure-β-buttersäure]-diäthylester $C_{11}H_{20}O_5N_2 = C_2H_5\cdot O_2C\cdot CH(CH_3)\cdot N(NO)\cdot CH(CH_3)\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ *(S. 413)*. Vgl. auch STADNIKOW, *B.* 44, 44.

3-Amino-propan-carbonsäure-(1), γ-Amino-buttersäure $C_4H_9O_2N = H_2N\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO_2H$ *(S. 413)*. *B.* γ-Amino-buttersäure entsteht in geringer Menge aus β-Cyan-propionsäure bei Reduktion mit Natrium und Alkohol (DAKIN, *Biochem. J.* **11**, 85). Entsteht manchmal in geringer Menge bei der elektrolytischen Reduktion von Bernsteinsäure bei Gegenwart von $(NH_4)_2SO_4$ in schwefelsaurer Lösung (LÖB, *Bio. Z.* **60**, 169). Zur Darstellung nach SCHOTTEN (*B.* **16**, 644) vgl. auch ABDERHALDEN, KAUTZSCH, *H.* **81**, 297. γ-Amino-buttersäure entsteht gelegentlich aus Glutaminsäure bei Fäulnis (ACKERMANN, *H.* **69**, 279; vgl. ABD., K., *H.* **81**, 294; ABD., FROMME, HIRSCH, *H.* **85**, 132). Aus γ-Guanidino-buttersäure durch Spaltung mit Leberpreßsaft (THOMAS, *H.* **88**, 471). — Prismen (aus verd. Alkohol). F: 203° (Zers.); schwer löslich in heißem Methanol (ABD., K., *H.* **81**, 301). — Das salzsaure Salz ist fällbar mit Phosphorwolframsäure, mit alkoh. Sublimat-Lösung in Gegenwart von Natriumacetat, nicht aber mit Sublimat-Lösung allein (ENGELAND, KUTSCHER, *H.* **69**, 283). — $C_4H_9O_2N + HCl$. F: 135—136°; schwach hygroskopisch; etwas löslich in absol. Alkohol, sehr leicht in Wasser (ABD., K.). — $C_4H_9O_2N + HCl + AuCl_3$. Orangegelb. Monoklin (ABD., K.). F: 138° (E., K.; ACK.), 138—139° (ABD., K.). Zersetzt sich bei ca. 225° (ABD., K.). Sehr leicht löslich in Wasser, Methanol und Alkohol, schwer in Äther, unlöslich in Benzol (ABD., K.). — $2C_4H_9O_2N + 2HCl + PtCl_4$. Orangegelbe Krystalle. F: gegen 220° (Zers.) (ABD., K.; D.). Sehr leicht löslich in Wasser, löslich in Methanol, sehr wenig löslich in absol. Alkohol, unlöslich in Äther (ABD., K.).

γ-Amino-buttersäureäthylester $C_6H_{13}O_2N = H_2N\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ *(S. 413)*. Öl. Kp_{12}: 75—77° (ABDERHALDEN, KAUTZSCH, *H.* **81**, 304).

γ-Dimethylamino-buttersäure $C_6H_{13}O_2N = (CH_3)_2N\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Entsteht in geringer Menge aus 5-Dimethylamino-penten-(1) bei der Ozonspaltung (HARRIES, DÜWEL, *A.* **410**, 62). — $C_6H_{13}O_2N + HCl$. Nadeln (aus Alkohol + Äther). F: 146°. — $2C_6H_{13}O_2N + 2HCl + PtCl_4$. Gelbbraune Stäbchen (aus Alkohol + Wasser). F: 170° (Zers.). Leicht löslich in Wasser.

γ-Dimethylamino-buttersäure-hydroxymethylat, Ammoniumbase des γ-Dimethylamino-buttersäure-methylbetains $C_7H_{17}O_3N = HO\cdot N(CH_3)_3\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO_2H$ *(S. 413)*. Ist giftig für Warm- und Kaltblüter (L. BRIEGER, Untersuchungen über Ptomaine, Bd. III [Berlin 1886], S. 27; vgl. TAKEDA, *Pflügers Arch. Physiol.* **133**, 376, 377; *C.* **1910** II, 674). — $C_7H_{16}O_2N\cdot Cl$. Sintert bei 195°; F: 200° (T.), 203° (unkorr.) (ENGELAND, KUTSCHER, *H.* **69**, 284). — $C_7H_{16}O_2N\cdot Cl + AuCl_3$. Nadeln oder Blättchen. F: 176° (BR.; E., K.; T.). Schwer löslich in Wasser (BR.).

Anhydrid, γ-Dimethylamino-buttersäure-methylbetain, γ-Butyrobetain $C_7H_{15}O_2N = \underset{\text{O}\text{———————}\rule{0pt}{0pt}}{(CH_3)_3N\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO}$ *(S. 414)*. *V.* und *B.* Im Harn von Hunden nach Phosphor-Vergiftung (TAKEDA, *Pflügers Arch. Physiol.* **133**, 375, 378; *C.* **1910** II, 674). Findet sich in faulem Pferdefleisch (L. BRIEGER, Untersuchungen über Ptomaine, Bd. III [Berlin 1886], S. 27; vgl. T., *Pflügers Arch. Physiol.* **133**, 376). — Verbindet sich nicht mit Pikrinsäure (BR.).

γ-Dimethylamino-buttersäureäthylester-hydroxymethylat $C_9H_{21}O_3N = (CH_3)_3N(OH)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. — $2C_9H_{20}O_2N\cdot Cl + PtCl_4$. F: 222°. Schwer löslich in Wasser (TAKEDA, *Pflügers Arch. Physiol.* **133**, 378; *C.* **1910** II, 674; ENGELAND, KUTSCHER, *H.* **69**, 285).

γ-Diäthylamino-buttersäure $C_8H_{17}O_2N = (C_2H_5)_2N\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Das Hydrochlorid entsteht beim Kochen des Äthylesters mit Salzsäure (WOHLGEMUTH, *C. r.* **158**, 1579; *A. ch.* [9] **2**, 317). — $C_8H_{17}O_2N + HCl$. Krystalle. F: 166°[1]). Schwer löslich in kaltem Aceton, ziemlich löslich in Alkohol, leicht in Wasser. Färbt sich am Licht grau.

γ-Diäthylamino-buttersäureäthylester $C_{10}H_{21}O_2N = (C_2H_5)_2N\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus γ-Chlor-buttersäureäthylester und Diäthylamin bei 100° im Rohr (WOHLGEMUTH, *C. r.* **158**, 1579; *A. ch.* [9] **2**, 315). — Flüssigkeit. Kp_{13}: 98°. Färbt sich an der Luft dunkelbraun. — $C_{10}H_{21}O_2N + HCl + AuCl_3$. Orangegelbe Tafeln (aus absol. Alkohol). F: 81°. — Pikrat $C_{10}H_{21}O_2N + C_6H_3O_7N_3$. F: 78°.

γ-Ureido-buttersäure $C_5H_{10}O_3N_2 = H_2N\cdot CO\cdot NH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Durch Kochen von γ-Amino-buttersäure mit Harnstoff, Baryt und Wasser (THOMAS, GOEBNE, *H.* **104**, 85). — Krystalle (aus Wasser oder Alkohol). F: 175—176° (Zers.).

γ-Guanidino-buttersäure $C_5H_{11}O_2N_3 = H_2N\cdot C(:NH)\cdot NH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO_2H$ *(S. 414)*. *B.* Aus Cyanamid und γ-Amino-buttersäure in schwach ammoniakalischer Lösung (ENGELAND, KUTSCHER, *B.* **43**, 2882). Bei der Oxydation von δ-Guanidino-butylamin mit

---

[1]) In *C. r.* **158**, 1579 ist als Schmelzpunkt 106° angegeben. Es scheint ein Druckfehler vorzuliegen.

Calciumpermanganat (E., K., *C.* **1910** II, 1762). — Krystalle mit 2 H_2O (aus Wasser) (THOMAS, *H.* **88**, 471). — Wird durch Leberpreßsaft in Harnstoff und γ-Amino-buttersäure gespalten (TH.). Das salzsaure Salz wird durch Phosphorwolframsäure, nicht aber durch Pikrinsäure gefällt (E., K.). — $C_5H_{11}O_2N_3 + HCl + AuCl_3$. Platten. F: 198—200° (unkorr.); schwer löslich in Wasser (E., K.).

2. ***Aminoderivat der Propan-carbonsäure-(2)*** $C_4H_8O_2 = (CH_3)_2CH\cdot CO_2H$.

2-Amino-propan-carbonsäure-(2), α-Amino-isobuttersäure $C_4H_9O_2N = H_2N\cdot C(CH_3)_2\cdot CO_2H$ *(S. 414)*. *B.* Durch Verseifen von α.α'-Imino-diisobuttersäuredinitril mit konz. Salzsäure oder Bariumhydroxyd (DUBSKY, WENSINK, *B.* **49**, 1139). — Süßschmeckende Krystalle (aus Wasser) (D., W.). Zerstäubungs-Elektrizität wäßr. Lösungen: CHRISTIANSEN, CHRISTIANSEN, *H.* **107**, 23. — Das Kaliumsalz liefert mit o-Tolylsenföl in siedendem Alkohol 5.5-Dimethyl-3-o-tolyl-2-thio-hydantoin (BAILEY, MAC PHERSON, *Am. Soc.* **38**, 2525).

α-Amino-isobuttersäureäthylester $C_6H_{13}O_2N = H_2N\cdot C(CH_3)_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Abscheidung aus dem Hydrochlorid durch Destillation mit Bleihydroxyd im Vakuum: ZELINSKI, ANNENKOW, KULIKOW, Ж. **43**, 1094; *H.* **73**, 461; vgl. indessen ABDERHALDEN, WEIL, *H.* **81**, 226. — Kp_{11}: 38,5—41°; D_4^{17}: 1,0974; n^{17}: 1,4169 (Z., A., K.).

α-Amino-isobuttersäurenitril $C_4H_8N_2 = H_2N\cdot C(CH_3)_2\cdot CN$ *(S. 416)*. *Darst.* Durch Einw. von Ammoniumchlorid und KCN auf Aceton (STADNIKOW, Ж. **46**, 1211; *C.* **1915** I, 1056; DUBSKY, WENSINK, *B.* **49**, 1136) oder aus Aceton, flüssiger Blausäure und Ammoniak (D., W.). — Kp_{14}: 50—51° (ST.); Kp_{15}: 51—52° (SNESSAREW, Ж. **46**, 208; *J. pr.* [2] **89**, 364). — Geht bei kurzem Aufkochen oder bei langem Aufbewahren in α.α'-Imino-diisobuttersäuredinitril über; in letzterem Falle entsteht daneben eine Verbindung $C_{18}H_{33}O_4N_8$ (?) (Nadeln; F: 199—200°; unlöslich in Äther, löslich in Alkohol; löslich in Wasser mit alkal. Reaktion) (SN.; D., W.).

α-Methylamino-isobuttersäure $C_5H_{11}O_2N = CH_3\cdot NH\cdot C(CH_3)_2\cdot CO_2H$ *(S. 416)*. *B.* Man erwärmt KCN mit Aceton und salzsaurem Methylamin in wäßr. Lösung im geschlossenen Gefäß auf 50—55° und verseift das entstandene α-Methylamino-isobuttersäurenitril mit Salzsäure (GABRIEL, *B.* **46**, 1355; **47**, 2923). — Nadeln (aus Alkohol). 1 g löst sich in ca. 50 cm^3 siedendem Alkohol.

α-Methylamino-isobuttersäurenitril $C_5H_{10}N_2 = CH_3\cdot NH\cdot C(CH_3)_2\cdot CN$. *B.* Siehe bei α-Methylamino-isobuttersäure (GABRIEL, *B.* **47**, 2923). — Öl. Kp: 140°; Kp_{28}: 63—65°. Löslich in Wasser. — Chloroplatinat. Nadeln. Leicht löslich.

α-Äthylamino-isobuttersäure $C_6H_{13}O_2N = C_2H_5\cdot NH\cdot C(CH_3)_2\cdot CO_2H$. *B.* Beim Kochen von α-[Äthyl-benzoyl-amino]-isobuttersäure mit 20%iger Salzsäure (IMMENDÖRFER, *B.* **48**, 612). — Prismen (aus Eisessig + Alkohol). Sublimiert ohne zu schmelzen. — $C_6H_{13}O_2N + HCl$. Prismen (aus Alkohol + Äther). F: 249—251° (Zers.).

α-Äthylamino-isobuttersäurenitril $C_6H_{12}N_2 = C_2H_5\cdot NH\cdot C(CH_3)_2\cdot CN$. *B.* Aus Aceton, KCN und salzsaurem Äthylamin in wäßr. Lösung (IMMENDÖRFER, *B.* **48**, 611). — Kp_{761}: 143—144°. — Hydrochlorid. Prismen. F: 109—110,5°. Hygroskopisch. — Chloraurat. Nadeln. Leicht löslich. — Chloroplatinat. Platten. Schwer löslich. — Pikrat. F: 166—168°.

α-Ureido-isobuttersäure $C_5H_{10}O_3N_2 = H_2N\cdot CO\cdot NH\cdot C(CH_3)_2\cdot CO_2H$ *(S. 416)*. *B.* Aus α-Amino-isobuttersäure und KCNO in heißem Wasser (WEST, *J. biol. Chem.* **34**, 192). — Krystalle (aus Wasser). F: 184° (Zers.). Sehr wenig löslich in siedendem Wasser.

α.α'-Imino-diisobuttersäure-dinitril $C_8H_{13}N_3 = NC\cdot C(CH_3)_2\cdot NH\cdot C(CH_3)_2\cdot CN$. *B.* Entsteht aus α-Amino-isobuttersäurenitril bei längerem Aufbewahren, rascher nach kurzem Aufkochen (SNESSAREW, Ж. **46**, 208; *J. pr.* [2] **89**, 363; DUBSKY, WENSINK, *B.* **49**, 1138). — Nadeln. F: 48° (SN.; D., W.). Leicht löslich in Methanol, Alkohol, Äther, Benzol und Wasser (SN.). — Liefert bei Einw. von verd. Schwefelsäure 3.6-Dioxo-2.2.5.5-tetramethyl-piperazin (D., W.). Bei Einw. von konz. Salzsäure oder von Barytwasser bildet sich α-Amino-isobuttersäure (D., W.). Durch Einw. von H_2O_2 auf α.α'-Imino-diisobuttersäure-dinitril in wäßrig-alkoholischer Lösung bei 40—60° in Gegenwart von Alkali entsteht eine Verbindung $C_{19}H_{38}O_4N_6$ (Krystalle aus Chloroform + Petroläther; F: 155—162°) (D., W.). — Hydrochlorid. F: 104—105,5°. Unlöslich in Äther, leicht löslich in Alkohol und Wasser (SN.).

α-[(β.β-Dicarbäthoxy-vinyl)-amino]-isobuttersäureäthylester bezw. **α-[(β.β-Dicarbäthoxy-äthyliden)-amino]-isobuttersäureäthylester** $C_{14}H_{23}O_6N = C_2H_5\cdot O_2C\cdot C(CH_3)_2\cdot NH\cdot CH:C(CO_2\cdot C_2H_5)_2$ bezw. $C_2H_5\cdot O_2C\cdot C(CH_3)_2\cdot N:CH\cdot CH(CO_2\cdot C_2H_5)_2$. *B.* Aus der

Natriumverbindung des α.γ-Dicarboxy-glutaconsäuretetraäthylesters und α-Amino-isobuttersäureäthylester-hydrochlorid in siedendem Alkohol (LEVY, *Soc.* **105**, 31). — Öl. Kp_{18}: 220° bis 222° (geringe Zersetzung).

Äthylen-bis-[α-amino-isobuttersäure] $C_{10}H_{20}O_4N_2 = HO_2C\cdot C(CH_3)_2\cdot NH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot NH\cdot C(CH_3)_2\cdot CO_2H$. *B.* Das salzsaure Salz entsteht durch Verseifen des Dinitrils (s. u.) mit rauchender Salzsäure (SCHLESINGER, *B.* **44**, 1136; Ж. **46**, 1582). — Krystallpulver. Unlöslich in organischen Lösungsmitteln. 1 l Wasser löst bei 17° ca. 2 g. — $CuC_{10}H_{18}O_4N_2$. Blaue Krystalle (aus verd. Alkohol). Sehr leicht löslich in Wasser, unlöslich in absol. Alkohol. — $CuC_{10}H_{18}O_4N_2 + 4H_2O$. Blau. Leicht löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol. Kryoskopisches Verhalten in Wasser: SCHL., Ж. **46**, 1577; *C.* **1915** II, 73. Die elektrische Leitfähigkeit wäßr. Lösungen ist sehr gering. — $C_{10}H_{20}O_4N_2 + 2HCl + 2H_2O$. Nadeln. Schmilzt nicht bis 245°. Schwer löslich in Wasser und Alkohol.

Dimethylester $C_{12}H_{24}O_4N_2 = CH_3\cdot O_2C\cdot C(CH_3)_2\cdot NH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot NH\cdot C(CH_3)_2\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Aus Äthylen-bis-[α-amino-isobuttersäure], Methanol und HCl (SCHLESINGER, *B.* **47**, 2416; Ж. **46**, 1583). — Krystalle. F: 39—40°. Kp_{25}: 170°. Zersetzt sich teilweise beim Destillieren unter gewöhnlichem Druck. — $C_{12}H_{24}O_4N_2 + 2HCl$. Löslich in Wasser und Methanol, weniger löslich in Alkohol.

Diäthylester $C_{14}H_{28}O_4N_2 = C_2H_5\cdot O_2C\cdot C(CH_3)_2\cdot NH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot NH\cdot C(CH_3)_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus Äthylen-bis-[α-amino-isobuttersäure], Alkohol und HCl (SCHLESINGER, *B.* **44**, 1136; Ж. **46**, 1584). — Flüssigkeit. Kp_{15}: 171—172°. D_4^{20}: 0,9934. n_D^{20}: 1,4432. Schwer löslich in Wasser, leicht in Äther.

Dinitril $C_{10}H_{18}N_4 = NC\cdot C(CH_3)_2\cdot NH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot NH\cdot C(CH_3)_2\cdot CN$. *B.* Bei der Einw. von KCN und Aceton auf Äthylendiaminhydrochlorid in wäßr. Lösung (SCHLESINGER, *B.* **44**, 1136; **47**, 2416; Ж. **46**, 1581). — Platten (aus Äther). F: 55—56°. Löslich in Wasser, Alkohol und Äther. — $C_{10}H_{18}N_4 + 2HCl$. Krystallpulver. F: 93—96° (Zers.). Sehr leicht löslich in Wasser, löslich in Alkohol, unlöslich in Äther. — $C_{10}H_{18}N_4 + H_2SO_4$. Unlöslich in Wasser und Methanol.

Trimethylen-bis-[α-amino-isobuttersäure] $C_{11}H_{22}O_4N_2 = HO_2C\cdot C(CH_3)_2\cdot NH\cdot [CH_2]_3\cdot NH\cdot C(CH_3)_2\cdot CO_2H$. *B.* Durch Verseifen des Dinitrils (s. u.) mit rauchender Salzsäure (SCHLESINGER, Ж. **47**, 1164; *C.* **1916** I, 1064). — Schmilzt nicht bis 360°. Sehr leicht löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol. — $C_{11}H_{22}O_4N_2 + H_2O$. Krystalle. — $C_{11}H_{22}O_4N_2 + 2H_2O$. Fadenförmige Krystalle. — $CuC_{11}H_{20}O_4N_2$. Krystalle (aus absol. Alkohol). — $CuC_{11}H_{20}O_4N_2 + 3H_2O$. Blaue Krystalle (aus Wasser).

Dinitril $C_{11}H_{20}N_4 = NC\cdot C(CH_3)_2\cdot NH\cdot [CH_2]_3\cdot NH\cdot C(CH_3)_2\cdot CN$. *B.* Aus Trimethylendiaminhydrochlorid, KCN und Aceton in Wasser (SCHLESINGER, Ж. **47**, 1164; *C.* **1916** I, 1064). — Tafeln (aus Äther). F: 91—92°. Schwer löslich in Wasser und Äther. — $C_{11}H_{20}N_4 + 2HCl$.

Tetramethylen-bis-[α-amino-isobuttersäure] $C_{12}H_{24}O_4N_2 = HO_2C\cdot C(CH_3)_2\cdot NH\cdot [CH_2]_4\cdot NH\cdot C(CH_3)_2\cdot CO_2H$. *B.* Man verseift das Dinitril (s. u.) mit einem Gemisch aus konz. Schwefelsäure und rauchender Salzsäure (BAYER & Co., D.R.P. 272290; *C.* **1914** I, 1471; *Frdl.* **11**, 1158). — Krystalle. — $CuC_{12}H_{22}O_4N_2$. Blau.

Dinitril $C_{12}H_{22}N_4 = NC\cdot C(CH_3)_2\cdot NH\cdot [CH_2]_4\cdot NH\cdot C(CH_3)_2\cdot CN$. *B.* Aus Tetramethylendiaminhydrochlorid, KCN und Aceton in wäßr. Lösung (BAYER & Co., D.R.P. 272290; *C.* **1914** I, 1471; *Frdl.* **11**, 1158). — Krystalle (aus Alkohol). F: 81°.

Pentamethylen-bis-α-[amino-isobuttersäure] $C_{13}H_{26}O_4N_2 = HO_2C\cdot C(CH_3)_2\cdot NH\cdot [CH_2]_5\cdot NH\cdot C(CH_3)_2\cdot CO_2H$. *B.* Aus dem Dinitril (s. u.) durch Verseifung mit rauchender Salzsäure (SCHLESINGER, *B.* **47**, 2412; Ж. **47**, 1177). — Krystalle mit 1 H_2O (aus Wasser). Die wasserfreie Säure schmilzt nicht bis 360°. — $3CuC_{13}H_{24}O_4N_2 + C_{13}H_{26}O_4N_2$. Dunkelblaue krystallinische Masse (aus verd. Alkohol). Leicht löslich in Wasser. Kryoskopisches Verhalten in Wasser: SCHL. — $CuC_{13}H_{24}O_4N_2$. Violette Nadeln. Unlöslich in Wasser und den üblichen Lösungsmitteln; leicht löslich in Phenol. Kryoskopisches Verhalten in Phenol: SCHL. — $C_{13}H_{26}O_4N_2 + 2HCl$. Zersetzt sich oberhalb 150°. Sehr leicht löslich in Wasser.

Dimethylester $C_{15}H_{30}O_4N_2 = CH_3\cdot O_2C\cdot C(CH_3)_2\cdot NH\cdot [CH_2]_5\cdot NH\cdot C(CH_3)_2\cdot CO_2\cdot CH_3$. Öl. Kp_{14}: 193°. D_4^{20}: 1,0035. n_D^{20}: 1,4538. Leicht löslich in Alkohol, Äther und Wasser (SCHLESINGER, *B.* **47**, 2413; Ж. **47**, 1178).

Dinitril $C_{13}H_{24}N_4 = NC\cdot C(CH_3)_2\cdot NH\cdot [CH_2]_5\cdot NH\cdot C(CH_3)_2\cdot CN$. *B.* Aus KCN, salzsaurem Cadaverin und Aceton in Gegenwart von Wasser und Äther unter Kühlung (SCHLESINGER, *B.* **47**, 2411; Ж. **47**, 1177). — Krystalle. F: 46—47°. Sehr leicht löslich in Äther, leicht in Alkohol, sehr wenig in Wasser. — $C_{13}H_{24}N_4 + 2HCl$. Sehr leicht löslich in Wasser.

Heptamethylen-bis-[α-amino-isobuttersäure] $C_{15}H_{30}O_4N_2 = HO_2C\cdot C(CH_3)_2\cdot NH\cdot [CH_2]_7\cdot NH\cdot C(CH_3)_2\cdot CO_2H$. *B.* Aus dem Dinitril (S. 509) durch Verseifung mit rauchender Salzsäure (SCHLESINGER, Ж. **47**, 1814; *C.* **1916** II, 314). — Krystalle (aus Wasser). Schmilzt

nicht bis 310°. Sehr wenig löslich in heißem Wasser. — $CuC_{15}H_{28}O_4N_2 + 0,5H_2O$. Rotviolett (auch nach dem Trocknen). Unlöslich in Wasser und in den üblichen Lösungsmitteln; leicht löslich in geschmolzenem Phenol, und zwar bei niedriger Temperatur mit kirschroter, bei hoher Temperatur mit blauer Farbe. Geht, in einem Gemisch von Phenol, Wasser und Alkohol gelöst, bei Zimmertemperatur in die hellblaue Form über. — $CuC_{15}H_{28}O_4N_2$. Krystalle (aus Wasser). Hellblau. Löslich in Alkohol, unlöslich in kaltem Wasser. Geht, in heißem Wasser oder Phenol gelöst oder in Alkohol gekocht, allmählich in die violette Form über.

Dinitril $C_{15}H_{28}N_4$ = NC·C(CH₃)₂·NH·[CH₂]₇·NH·C(CH₃)₂·CN. *B.* Durch 2-tägige Einw. von Heptamethylendiaminhydrochlorid und KCN auf Aceton in Gegenwart von Wasser und Äther (SCHLESINGER, Ж. **47**, 1813; *C.* **1916** II, 314). — Zähflüssiges Öl. — $C_{15}H_{28}N_4 + 2HCl$. F: ca. 129° (Zers.). Leicht löslich in Wasser.

N-Nitroso-[α.α'-imino-diisobuttersäure-dinitril] $C_8H_{12}ON_4$ = NC·C(CH₃)₂·N(NO)·C(CH₃)₂·CN. *B.* Aus α.α'-Imino-diisobuttersäure-dinitril und KNO_2 in salpetersaurer Lösung (SNESSAREW, Ж. **46**, 209; *J. pr.* [2] **89**, 364). — Krystalle (aus Äther). F: 51—52°. Die Schmelze ist gelbgrün. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Äther; die äther. Lösung ist gelbgrün.

α-Acetylamino-selenoisobuttersäure-amid $C_6H_{12}ON_2Se$ = CH₃·CO·NH·C(CH₃)₂·CSe·NH₂. *B.* Man sättigt eine Lösung von α-Acetylamino-isobuttersäurenitril in alkoh. Ammoniak mit H_2Se (ALBERT, D.R.P. 275847; *C.* **1914** II, 366; *Frdl.* **12**, 804). — Krystalle (aus Alkohol oder Aceton). F: 143—146°.

3. ***Aminoderivat einer Carbonsäure*** $C_4H_8O_2$ ***unbekannter Konstitution.***

„Aminobuttersäure" $C_4H_9O_2N$. *B.* Eine Aminosäure dieser Formel wurde bei der Hydrolyse des Caseins mit konz. Salzsäure gefunden (FOREMAN, *Bio. Z.* **56**, 3; vgl. ABDERHALDEN, WEIL, *H.* **88**, 275).

5. Aminoderivate der Monocarbonsäuren $C_5H_{10}O_2$.

1. ***Aminoderivate der Butan-carbonsäure-(1)*** $C_5H_{10}O_2$ = CH₃·CH₂·CH₂·CH₂·CO₂H.

1-Amino-butan-carbonsäure-(1), α-Amino-n-valeriansäure $C_5H_{11}O_2N$ = CH₃·CH₂·CH₂·CH(NH₂)·CO₂H *(S. 416)*. Über Abscheidung als Erdalkalisalz der zugehörigen N-Carbonsäure durch Einw. von CO_2 in Gegenwart von Erdalkalihydroxyden in Wasser vgl. SIEGFRIED, NEUMANN, *H.* **54**, 431; S., SCHUTT, *H.* **81**, 273.

α-Amino-n-valeriansäureäthylester $C_7H_{15}O_2N$ = CH₃·CH₂·CH₂·CH(NH₂)·CO₂·C₂H₅ *(S. 417)*. *B.* Bei der Reduktion von α-Nitroso-n-valeriansäureäthylester mit $SnCl_2$ und Salzsäure (J. SCHMIDT, DIETERLE, *A.* **377**, 48). Bei der Reduktion von α-Nitro-n-valeriansäureäthylester mit Zinkstaub und Essigsäure oder mit $SnCl_2$ und Salzsäure (SCH., D., *A.* **377**, 51, 52).

3-Amino-butan-carbonsäure-(1), γ-Amino-n-valeriansäure $C_5H_{11}O_2N$ = CH₃·CH(NH₂)·CH₂·CH₂·CO₂H *(S. 418)*.

a) Rechtsdrehende Form. *B.* Aus linksdrehender γ-Benzamino-n-valeriansäure beim Kochen mit 20⁰/₀iger Salzsäure (E. FISCHER, GROH, *A.* **383**, 370). — Krystalle (aus wäßr. Alkohol). F: 214° (korr.) (Zers.). $[\alpha]_D^{20}$: +12,0° (in Wasser; p = 10).

b) Linksdrehende Form. *B.* Aus rechtsdrehender γ-Benzamino-n-valeriansäure beim Kochen mit Salzsäure (F., G., *A.* **383**, 371). — Die höchste beobachtete Drehung betrug $[\alpha]_D^{20}$: —10,7°.

c) Inaktive Form (= der im *Hptw.* aufgeführten Verbindung). *B.* Aus Lävulinsäure-phenylhydrazon durch Reduktion mit amalgamiertem Aluminium in wäßr. Alkohol (F., G., *A.* **383**, 364). — Schmilzt bei raschem Erhitzen unter Zersetzung bei 214° (korr.) (F., G., *A.* **383**, 371). — Läßt sich durch Krystallisation der Chinin- oder Chinidinsalze der Benzoylverbindung (Syst. No. 920) in die opt.-akt. Komponenten spalten (F., G., *A.* **383**, 368).

γ-Diäthylamino-n-valeriansäure $C_9H_{19}O_2N$ = (C₂H₅)₂N·CH(CH₃)·CH₂·CH₂·CO₂H. $2C_9H_{19}O_2N + 2HCl + PtCl_4 + 2^1/_2H_2O$. Ziegelrot (aus Wasser durch Aceton gefällt). F: 153° bis 155°; unlöslich in kaltem, löslich in heißem Alkohol, unlöslich in Aceton (WOHLGEMUTH, *C. r.* **158**, 1579; *A. ch.* [9] **2**, 319).

γ-Diäthylamino-n-valeriansäureäthylester $C_{11}H_{23}O_2N$ = (C₂H₅)₂N·CH(CH₃)·CH₂·CH₂·CO₂·C₂H₅. *B.* Aus γ-Brom-n-valeriansäureäthylester und Diäthylamin bei 100° im Rohr

(WOHLGEMUTH, *C. r.* **158**, 1579; *A. ch.* [9] **2**, 318). — Schwach gelbliche Flüssigkeit. Kp_8: 96°. — Wird an der Luft dunkelgelb. Liefert bei der Reduktion mit Natrium und Alkohol γ-Diäthylamino-n-amylalkohol. — Pikrat $C_{11}H_{23}O_2N + C_6H_3O_7N_3$. F: 90—90,5°.

4-Amino-butan-carbonsäure-(1), δ-Amino-n-valeriansäure $C_5H_{11}O_2N = H_2N \cdot CH_2 \cdot [CH_2]_3 \cdot CO_2H$ *(S. 418)*. *B.* Bei der Fäulnis von hydrolysiertem Gliadin (ACKERMANN, *H.* **64**, 92), von d-Arginin (A., *H.* **69**, 277) und dl-Prolin (A., *Z. Biol.* **57**, 104). — Zerstäubungs-Elektrizität von wäßrigen und salzsauren Lösungen: C. CHRISTIANSEN, J. CHRISTIANSEN, *H.* **107**, 23. — Wird in Sodalösung durch Mercuriacetat gefällt und läßt sich aus dem Niederschlag durch H_2S wieder abscheiden (NEUBERG, KERB, *Bio. Z.* **40**, 512). — $C_5H_{11}O_2N + HCl + AuCl_3 + H_2O$. F: 106° (A., *Z. Biol.* **57**, 109).

S. 418, Z. 15 v. u. streiche „und H_2SO_4".

δ-Methylamino-n-valeriansäure $C_6H_{13}O_2N = CH_3 \cdot NH \cdot CH_2 \cdot [CH_2]_3 \cdot CO_2H$. *B.* Durch Erhitzen von N-Benzolsulfonyl-N-methyl-δ-amino-n-valeriansäure mit Salzsäure (D: 1,19) im Wasserbad (E. FISCHER, BERGMANN, *A.* **398**, 111). — Hygroskopische Nadeln oder Prismen (aus Alkohol + Äther). F: 121—122° (korr.). — Geht bei 130—160° in N-Methyl-α-piperidon über. — Phosphorwolframat. Mikroskopische Platten (aus Wasser unter Zusatz von etwas Schwefelsäure). — Pikrat $C_6H_{13}O_2N + C_6H_3O_7N_3 + H_2O$. Sintert gegen 65°. F: 70° bis 71° (korr.). Wird im Vakuum über H_2SO_4 wasserfrei.

δ-Guanidino-n-valeriansäure $C_6H_{13}O_2N_3 = H_2N \cdot C(:NH) \cdot NH \cdot CH_2 \cdot [CH_2]_3 \cdot CO_2H$. *B.* Aus δ-Amino-n-valeriansäure und ca. 1 Mol Cyanamid in ammoniakalischer Lösung (ACKERMANN, ENGELAND, KUTSCHER, *Z. Biol.* **57**, 180). — Krystalle (aus Wasser). F: 265—266° (Zers.). Leicht löslich in heißem, schwer in kaltem Wasser, kaum löslich in absol. Alkohol. — $C_6H_{13}O_2N_3 + HCl$. Nadeln. F: 170—171°. Leicht löslich in Wasser, schwer in absol. Alkohol und in Salzsäure. — $C_6H_{13}O_2N_3 + HCl + AuCl_3$. Etwas lichtempfindliche Blättchen (aus verd. Salzsäure). F: 120—122°. Ziemlich schwer löslich in kalter verdünnter Salzsäure.

1.4-Diamino-butan-carbonsäuren-(1), α.δ-Diamino-n-valeriansäuren, Ornithine $C_5H_{12}O_2N_2 = H_2N \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(NH_2) \cdot CO_2H$.

a) ***In salzsaurer Lösung rechtsdrehende α.δ-Diamino-n-valeriansäure, d-Ornithin*** $C_5H_{12}O_2N_2 = H_2N \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(NH_2) \cdot CO_2H$ *(S. 420)*. *V.* Im Emmentaler Käse (WINTERSTEIN, *H.* **105**, 28). — *B.* Bildung aus d-Arginin durch Arginase s. S. 511. — $C_5H_{12}O_2N_2 + 2HCl + PtCl_4$. Zersetzt sich bei 200—210° (KIESEL, *H.* **75**, 188). — Pikrat $C_5H_{12}O_2N_2 + C_6H_3O_7N_3 + H_2O$ *(vgl. Hptw. Bd. VI, S. 287)*. F: 203—204° (KOSSEL, WEISS, *H.* **68**, 163).

Bis-hydroxymethylat der α.δ-Bis-dimethylamino-n-valeriansäure, „Hexamethyl-d-ornithin" $C_{11}H_{28}O_4N_2 = (CH_3)_3N(OH) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CO_2H) \cdot N(CH_3)_3 \cdot OH$. *B.* Aus d-Ornithin und Dimethylsulfat in Gegenwart von Barytwasser (ACKERMANN, *Z. Biol.* **59**, 438). — Wird durch Phosphorwolframsäure und durch alkoh. $HgCl_2$-Lösung gefällt. — Das Chlorid ist schwach rechtsdrehend. — $C_{11}H_{26}O_2N_2Cl_2 + 2AuCl_3$. F: 204—205°. Sehr wenig löslich. — $C_{11}H_{26}O_2N_2Cl_2 + PtCl_4 + H_2O$. Wird bei 120° nicht wasserfrei. Zersetzt sich bei 232—233°.

In saurer Lösung rechtsdrehende α-Amino-δ-guanidino-n-valeriansäure, d-Arginin $C_6H_{14}O_2N_4 = H_2N \cdot C(:NH) \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(NH_2) \cdot CO_2H$ *(S. 420)*. *V.* Im Autolysat des Champignons (Agaricus campestris) (WINTERSTEIN, REUTER, KOROLEW, *L. V. St.* **79/80**, 557; vgl. KUTSCHER, *C.* **1911** I, 497). In Rhizomen und Wurzeln von Asparagus officinalis, Iris pseudacorus, Paeonia officinalis, Anemone nemorosa und Cochlearia armoracia (STIEGER, *H.* **86**, 250). In Kohlblättern (von Brassica oleracea L.) (YOSHIMURA, *C.* **1910** I, 1534). In der Wurzel von Alchimilla vulgaris (ST., *H.* **86**, 255). Über Arginingehalt von unreifen Samen, unreifen Samenhülsen und jungen Pflanzen von Vicia sativa und Pisum sativum vgl. SCHULZE, WINTERSTEIN, *H.* **65**, 447, 454; SCH., *H.* **71**, 31. Im Rhizom von Lysimachia punctata (ST., *H.* **86**, 257). In den Knollen von Stachys Sieboldii Miq. (SCH., TRIER, *B.* **42**, 4659; *H.* **67**, 61). Im Pollen von Ambrosia artemisifolia L. (HEYL, *Am. Soc.* **41**, 681). In den Wurzeln von Cichorium intybus (SCH., T., *H.* **81**, 55), Taraxacum officinale (ST., *H.* **86**, 259) und Scorzonera hispanica (SCHULZE, TRIER, *H.* **81**, 55). Im wäßr. Extrakt von Flußkrebsen (KUTSCHER, *Z. Biol.* **64**, 242). Im Stierhoden (TOTANI, KATSUYAMA, *H.* **64**, 345). In einem carcinomatösen Exsudat (WIENER, *Bio. Z.* **41**, 153). Das Vorkommen im Harn mit Phosphor vergifteter Kaninchen und Menschen (WOHLGEMUTH, *H.* **44**, 428) ist nicht mit Sicherheit erwiesen; im Harn mit Phosphor vergifteter Hunde tritt Arginin nicht auf (TAKEDA,

Pflügers Arch. Physiol. **133**, 386; *C.* **1910** II, 674). Arginin findet sich gelegentlich in Ackerböden (SCHREINER, SHOREY, *J. biol. Chem.* **8**, 381; SCH., LATHROP, *Am. Soc.* **34**, 1242; *C.* **1911** II, 1609). — *B.* Literaturzusammenstellungen über die Bildung von d-Arginin bei der Hydrolyse von Proteinen: E. ABDERHALDEN, Biochemisches Handlexikon, Bd. IV [Berlin 1911], S. 620; Bd. IX [1915], S. 123; Bd. XI [1924], S. 147; F. HOPPE-SEYLER, H. THIERFELDER, Handbuch der physiologisch- und pathologisch-chemischen Analyse, 9. Aufl. [Berlin 1924], S. 596, 598. Isolierung aus Protein-Hydrolysaten: H. STEUDEL in E. ABDERHALDENS Handbuch der biologischen Arbeitsmethoden, Abt. I, Teil 7 [Berlin-Wien 1923], S. 203.

Bei der Einw. von salpetriger Säure unter den Bedingungen der VAN SLYKEschen Aminostickstoffbestimmung wird 1 Atom Stickstoff in Freiheit gesetzt (VAN SLYKE, *J. biol. Chem.* **9**, 193; KOSSEL, CAMERON, *H.* **76**, 462). Arginin liefert mit rauchender Salpetersäure in konzentriert-schwefelsaurer Lösung unter Kühlung mit Eis-Kochsalz-Mischung Nitroarginin (S. 512) (KOSSEL, KENNAWAY, *H.* **72**, 489). Über Bildung von Oxalsäure durch Einw. von Salpetersäure auf Arginin vgl. MÖRNER, *H.* **95**, 273, 276. Zur Spaltung von d-Arginin in d-Ornithin und Harnstoff (bezw. CO_2 und NH_3) durch Alkalien *(s. Hptw., S. 423)* vgl. ferner VAN SLYKE, *J. biol. Chem.* **10**, 25; PLIMMER, *Biochem. J.* **10**, 115; KOEHLER, *J. biol. Chem.* **42**, 267. Zur Spaltung in d-Ornithin und Harnstoff durch Arginase (KOSSEL, DAKIN, *H.* **41**, 321; **42**, 181) vgl. SHIGA, *H.* **42**, 505; KIESEL, *H.* **75**, 187, 194; MIHARA, *H.* **75**, 444; CLEMENTI, *R. A. L.* [5] **23** II, 612; JANSEN, *C.* **1917** I, 913. Arginin gibt in wäßr. Lösung mit Dimethylsulfat in Gegenwart von $BaCO_3$ und etwas $Ba(OH)_2$ Tetramethyl-d-arginin (s. u.) (ENGELAND, KUTSCHER, *Z. Biol.* **59**, 418). Über Bildung eines Dimethylarginins bei der Einw. von Dimethylsulfat in alkal. Lösung vgl. EDLBACHER, *H.* **107**, 64. Über Bildung von Huminsubstanzen beim Erhitzen von Arginin mit Glucose oder Fructose in salzsaurer Lösung vgl. ROXAS, *J. biol. Chem.* **27**, 79, 84. Arginin gibt in alkal. Lösung mit etwas mehr als 2 Mol β-Naphthalinsulfochlorid Mono-β-naphthalinsulfo-arginin *(Hptw. Bd. IV, S. 423)* (RIESSER, *H.* **49**, 220), mit 3—4 Mol β-Naphthalinsulfochlorid Bis-β-naphthalinsulfo-arginin (s. u.) (SIEGFRIED, SCHUNKE, *H.* **97**, 241). — Übergang von Arginin in Kreatin im tierischen Organismus: THOMPSON, *C.* **1917** II, 689; **1918** I, 558; *Biochem. J.* **11**, 307; BAUMANN, HINES, *J. biol. Chem.* **35**, 77; GROSS, STEENBOCK, *J. biol. Chem.* **47**, 36; vgl. a. INOUYE, *H.* **81**, 73. Bei der Einw. von Fäulnisbakterien auf d-Arginin entstehen je nach den Bedingungen dl-Ornithin (ACKERMANN, *H.* **56**, 310; vgl. indessen NEUBERG, *Bio. Z.* **37**, 507) [1]) oder Tetramethylendiamin und δ-Amino-n-valeriansäure (A., *H.* **69**, 275; vgl. *H.* **64**, 91). Zum Verhalten gegen Fäulnisbakterien vgl. a. ELLINGER, *H.* **65**, 394.

Arginin gibt in alkal. Lösung mit Diacetyl eine Rosafärbung (HARDEN, NORRIS, *C.* **1911** II, 393). Zur Bestimmung des Arginins in Protein-Hydrolysaten ermittelt man die Menge NH_3, die beim Kochen des in die Hydrochloride übergeführten Phosphorwolframsäure-Niederschlags (Arginin, Histidin, Lysin, Cystin) mit $50^0/_0$iger Kalilauge in Freiheit gesetzt wird; 2 Mol NH_3 entsprechen 1 Mol Arginin; bei erheblichem Cystin-Gehalt ist an der gefundenen NH_3-Menge eine Korrektur anzubringen (VAN SLYKE, *J. biol. Chem.* **10**, 25; **22**, 281; KOEHLER, *J. biol. Chem.* **42**, 267; F. HOPPE-SEYLER, H. THIERFELDER, Handbuch der physiologisch- und pathologisch-chemischen Analyse, 9. Aufl. [Berlin 1924], S. 589; VAN SLYKE in E. ABDERHALDENS Handbuch der biologischen Arbeitsmethoden, Abt. I, Teil 7 [Berlin-Wien 1923], S. 64). Arginin läßt sich auch durch Messung des bei aufeinanderfolgender Einw. von Arginase und Urease gebildeten Ammoniaks bestimmen (JANSEN, *C.* **1917** I, 913).

$C_6H_{14}O_2N_4 + 2HCl + 2AuCl_3 + 1^1/_2H_2O$. Braunrote, kugelige Krystallgebilde. Sintert bei 140°, schmilzt unscharf bei 160° (WEISS, *H.* **72**, 491). Wird im Vakuum bei gewöhnlicher Temperatur langsam, bei 40—45° rasch wasserfrei. — $3C_6H_{14}O_2N_4 + 2H_3PO_4 + 24WO_3 + aq.$ Krystallisiert nach GULEWITSCH (*H.* **27**, 192) und WECHSLER (*H.* **73**, 139) mit 10, nach DRUMMOND (*Biochem. J.* **12**, 14) mit 6—10 H_2O. Löslichkeit in Wasser 0,2, in Alkohol 3,0, in Methanol 28,7, in reinem Aceton 25,6 (D.), in $57^0/_0$igem wäßr. Aceton 120—130 g in 100 g Lösungsmittel (W.). — Pikrat $C_6H_{14}O_2N_4 + C_6H_3O_7N_3$. F: 210° (TOTANI, KATSUYAMA, *H.* **64**, 347). — Pikrolonat $C_6H_{14}O_2N_4 + C_{10}H_8O_5N_4$. Zersetzt sich bei 232° (HEYL, *Am. Soc.* **41**, 681).

„Tetramethyl-d-arginin." *B.* Aus d-Arginin und Dimethylsulfat in Wasser in Gegenwart von $BaCO_3$ und etwas $Ba(OH)_2$ (ENGELAND, KUTSCHER, *Z. Biol.* **59**, 418). — $C_{10}H_{22}O_2N_4 + 2HCl + 2AuCl_3$. Nadeln. F: 173—175°.

Bis-[2.4.6-trinitro-phenyl]-[α-amino-δ-guanidino-n-valeriansäure], Dipikryl-arginin $C_{18}H_{16}O_{14}N_{10} = [(O_2N)_3C_6H_2\cdot NH]_2C_6H_{10}O_2N_2$ s. *Hptw. Bd. XII, S. 770.*

Bis-β-naphthalinsulfo-d-arginin $C_{26}H_{26}O_6N_4S_2 = C_6H_{12}O_2N_4(C_{10}H_7\cdot SO_2)_2$. *B.* Aus d-Arginin und 3—4 Mol β-Naphthalinsulfochlorid in alkal. Lösung (SIEGFRIED, SCHUNKE, *H.* **97**, 242). — F: ca. 150°.

---

[1]) Über katalytische Racemisation von d-Arginin vgl. nach dem Literatur-Schlußtermin des Ergänzungswerkes [1. I. 1920] BERGMANN, ZERVAS, *Bio. Z.* **203**, 280.

Über ein „isomeres Arginin" aus dem Fleisch von Cytheria meretrix L. s. Syst. No. 4807.

α-Amino-δ-nitroguanidino-n-valeriansäure, Nitro-d-arginin $C_6H_{13}O_4N_5 = O_2N \cdot NH \cdot C(:NH) \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(NH_2) \cdot CO_2H$. Zur Konstitution vgl. KOSSEL, CAMERON, *H.* **76**, 458. — *B.* Aus d-Arginin und rauchender Salpetersäure in konzentriert-schwefelsaurer Lösung unter Kühlung mit Eis-Kochsalz-Mischung (Ko., KENNAWAY, *H.* **72**, 489). Durch Einw. von siedender 33%iger Schwefelsäure auf die Nitrierungsprodukte aus Clupein (Ko., KENN., *H.* **72**, 488), Salmin (WECHSLER, *H.* **73**, 54), Histon und Edestin (Ko., WEISS, *H.* **84**, 1). — Krystalle. F: 227—228° (Ko., KENN.; W.), 229° (Ko., WEISS). Ist rechtsdrehend (Ko., KENN.). Schwer löslich in kaltem, leicht in heißem Wasser mit neutraler Reaktion, leicht in verd. Säuren und in Ammoniak, unlöslich in siedendem Eisessig (Ko., KENN.). — Gibt mit 1 n-Natronlauge bei 38° Ornithin, N_2O, NH_3 und CO_2 (Ko., WEISS).

b) ***Inakt. α.δ-Diamino-n-valeriansäure, dl-Ornithin*** $C_5H_{12}O_2N_2 = H_2N \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(NH_2) \cdot CO_2H$ *(S. 424). B.* Zur Bildung durch Verseifung der Benzoylverbindung mit konz. Salzsäure (E. FISCHER, ZEMPLÉN, *B.* **42**, 4886) vgl. F., BERGMANN, *A.* **398**, 109. Zur Bildung bei der Fäulnis von d-Arginin (ACKERMANN, *H.* **56**, 310) vgl. NEUBERG, *Bio. Z.* **37**, 507 [1]). Aus nitriertem Clupein durch Einw. von 1 n-Natronlauge bei 38° oder von wäßr. Ammoniak bei Wasserbadtemperatur und nachfolgende Hydrolyse mit Schwefelsäure (KOSSEL, WEISS, *H.* **84**, 4, 10). — Krystalle (aus Wasser). Sehr wenig löslich in siedendem absol. Alkohol (F., B.). — Nachweis in lysinhaltigen Eiweißhydrolysaten als Monopikrat und Chloroplatinat: KOSSEL, WEISS, *H.* **68**, 163. — Monopikrat $C_5H_{12}O_2N_2 + C_6H_3O_7N_3$. Schmilzt unscharf bei 170° (K., W., *H.* **68**, 161). — Dipikrat $C_5H_{12}O_2N_2 + 2C_6H_3O_7N_3$. F: 195° (K., W.). — Monopikrolonat $C_5H_{12}O_2N_2 + C_{10}H_8O_5N_4$. F: 220—221° (Zers.) (WEISS, *H.* **59**, 502). — Dipikrolonat $C_5H_{12}O_2N_2 + 2C_{10}H_8O_5N_4$. F: 235—236° (K., W.).

δ-Amino-α-methylamino-n-valeriansäure, Methylornithin $C_6H_{14}O_2N_2 = H_2N \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(NH \cdot CH_3) \cdot CO_2H$. *B.* Aus α-Methylamino-δ-[m-nitro-benzamino]-n-valeriansäure durch Erhitzen mit Salzsäure (D: 1,19) (E. FISCHER, BERGMANN, *A.* **398**, 99). — Krystalle. Schmilzt von 82—100° zu einer trüben Flüssigkeit, die gegen 115° klar wird und sich bei höherer Temperatur zersetzt. Sehr leicht löslich in Wasser mit alkal. Reaktion, ziemlich leicht löslich in heißem Alkohol, sehr wenig in Äther und Essigester. — $C_6H_{14}O_2N_2 + 2HCl$. Täfelchen oder Prismen. F: ca. 207—210° (korr.; Zers.). Sehr leicht löslich in Wasser, schwer in absol. Alkohol. Die wäßr. Lösung reagiert sauer. — $C_6H_{14}O_2N_2 + 2HCl + PtCl_4 + H_2O$. Rotgelbe Nadeln und Prismen (beim Verdunsten einer salzsauren Lösung). Das durch Trocknen über P_2O_5 bei 10 mm und 78° erhaltene wasserfreie Salz zersetzt sich gegen 218°. — $C_6H_{14}O_2N_2 + 2HCl + PtCl_4 + 4H_2O$. Gelbrote Prismen (beim Verdunsten einer wäßr. Lösung). — Pikrat $C_6H_{14}O_2N_2 + 2C_6H_3O_7N_3$. Zersetzt sich bei 205—206° (korr.).

α.δ-Bis-methylamino-n-valeriansäure, Dimethylornithin $C_7H_{16}O_2N_2 = CH_3 \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(NH \cdot CH_3) \cdot CO_2H$. *B.* Aus α.δ-Bis-[benzolsulfonyl-methyl-amino]-n-valeriansäure durch Erhitzen mit Salzsäure (D: 1,19) (E. FISCHER, BERGMANN, *A.* **398**, 107). — $C_7H_{16}O_2N_2 + 2HCl$. Mikroskopische Blättchen (aus verd. Alkohol + Äther). Sehr leicht löslich in Wasser, schwerer in Alkohol. — $C_7H_{16}O_2N_2 + 2HCl + PtCl_4$. Gelbrote, warzenförmige Krystallaggregate. F: ca. 220° (korr.; Zers.).

Inakt. α-Amino-δ-guanidino-n-valeriansäure, dl-Arginin $C_6H_{14}O_2N_4 = H_2N \cdot C(:NH) \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(NH_2) \cdot CO_2H$ *(S. 424). B.* Aus α-Benzamino-δ-guanidino-n-valeriansäure durch Erhitzen mit konz. Salzsäure auf 140—150° (SÖRENSEN, *B.* **43**, 648; S., HÖYRUP, ANDERSEN, *H.* **76**, 63). Durch Säurehydrolyse von Casein, das 18—20 Tage bei ca. 37° mit 0,5n-Natronlauge behandelt wurde (DAKIN, DUDLEY, *J. biol. Chem.* **15**, 269; DUDLEY, WOODMAN, *Biochem. J.* **9**, 99). — $C_6H_{14}O_2N_4 + H_2SO_4 + H_2O$. Krystalle. Wird bei 90° im Vakuum wasserfrei; verändert sich beim Erhitzen auf 100°; hat keinen scharfen Schmelzpunkt (WEISS, *H.* **72**, 492). — $C_6H_{14}O_2N_4 + HNO_3$. F: 230° (Zers.) (MAQUENNEscher Block) (S.; S., H., A.). — $2C_6H_{14}O_2N_4 + Cu(NO_3)_2 + aq$. Blaue Nadeln von schwankendem Wassergehalt; wird bei der Abgabe des Wassers im Vakuum über H_2SO_4 violett (S., H., A.). — $C_6H_{14}O_2N_4 + 2HCl + AuCl_3 + 1/2H_2O$. Braunrote kugelige Krystallgebilde (aus Wasser). Schmilzt bei 105—115° (WEISS). — Phosphorwolframat. Krystalle (aus Wasser) (S.). 100 g 57%iges wäßr. Aceton lösen 120—130 g (WECHSLER, *H.* **73**, 141). — Pikrat $C_6H_{14}O_2N_4 + C_6H_3O_7N_3$. F: 232° (MAQUENNEscher Block) (S., H., A.).

2. ***Aminoderivate der Butan-carbonsäure-(2)*** $C_5H_{10}O_2 = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot CO_2H$.

---

[1]) Vgl. a. S. 511, Anm. 1.

2-Amino-butan-carbonsäuren-(2), α-Amino-methyläthylessigsäuren, Isovaline $C_5H_{11}O_2N = CH_3 \cdot CH_2 \cdot C(CH_3)(NH_2) \cdot CO_2H$.

a) ***Rechtsdrehende α-Amino-methyläthylessigsäure, d-α-Amino-methyläthylessigsäure, d-Isovalin*** $C_5H_{11}O_2N = CH_3 \cdot CH_2 \cdot C(CH_3)(NH_2) \cdot CO_2H$. *B.* Aus dem Formylderivat (s. den nachfolgenden Artikel) durch Erwärmen mit verd. Bromwasserstoffsäure (E. FISCHER, v. GRÄVENITZ, *A.* **406**, 7) oder verd. Salzsäure (GADAMER, *J. pr.* [2] **90**, 409). — Nadeln mit 1 H_2O (aus wäßr. Alkohol). Sublimiert beim Erhitzen ohne zu schmelzen; wird bei 100° und 15—20 mm Druck über P_2O_5 wasserfrei (F., v. GR.). $[\alpha]_D^{20}$: +10,75° (in Wasser; c = 4) (GA.); $[\alpha]_D^{19}$: +11,0° (in Wasser; p = 9); $[\alpha]_D^{21}$: +7,26° (in 20%iger Salzsäure; p = 10); ist auch in alkal. Lösung rechtsdrehend (F., v. GR.). — Wird bei längerem Erhitzen mit Wasser, Alkalien (F., v. GR.; GA.) oder Salzsäure (GA.) nicht merklich racemisiert. Liefert mit salpetriger Säure opt.-inakt. Methyläthylglykolsäure, mit Nitrosylbromid opt.-inakt. Methyläthylbromessigsäure (F., v. GR.; GA.).

In alkal. Lösung rechtsdrehende α-Formylamino-methyläthylessigsäure $C_6H_{11}O_3N = CH_3 \cdot CH_2 \cdot C(CH_3)(NH \cdot CHO) \cdot CO_2H$. *B.* Aus der inaktiven Form (s. u.) durch Spaltung mit Hilfe von Brucin in 85%igem Alkohol (E. FISCHER, v. GRÄVENITZ, *A.* **406**, 5) oder mit Hilfe von Chinin in alkoh. Lösung (GADAMER, *J. pr.* [2] **90**, 408). — Krystalle (aus Wasser). $[\alpha]_D^{18}$: —7,2° (in Wasser; c = 3) (GA.); $[\alpha]_D^{22}$: +7,14° (p = 7 in 0,75 n-Kalilauge) (F., v. GR.). — Gibt beim Erwärmen mit verd. Bromwasserstoffsäure (F., v. GR.) oder verd. Salzsäure (GA.) rechtsdrehende α-Amino-methyläthylessigsäure.

b) ***Linksdrehende α-Amino-methyläthylessigsäure, l-α-Amino-methyläthylessigsäure, l-Isovalin*** $C_5H_{11}O_2N = CH_3 \cdot CH_2 \cdot C(CH_3)(NH_2) \cdot CO_2H$ *(S. 425)*. *B.* Aus der opt.-inakt. Form über das Chininsalz der Formylverbindung (GADAMER, *J. pr.* [2] **90**, 409) oder das Brucinsalz der Formylverbindung (E. FISCHER, v. GRÄVENITZ, *A.* **406**, 7). — Verhalten gegen salpetrige Säure: F., v. GR., *A.* **406**, 11; GA., *J. pr.* [2] **90**, 411. Durch Umsetzen mit Kaliumcyanat und Eindampfen des entstandenen Harnstoffderivats mit Salzsäure erhält man rechtsdrehendes 5-Methyl-5-äthyl-hydantoin (DAKIN, *Am.* **44**, 59).

c) ***Inakt. α-Amino-methyläthylessigsäure, dl-α-Amino-methyläthylessigsäure, dl-Isovalin*** $C_5H_{11}O_2N = CH_3 \cdot CH_2 \cdot C(CH_3)(NH_2) \cdot CO_2H$ *(S. 425)*. Zur Bildung durch Umsetzung von Methyläthylketon mit HCN und Ammoniak und Verseifung des entstandenen Nitrils (SLIMMER, *B.* **35**, 406) vgl. E. FISCHER, v. GRÄVENITZ, *A.* **406**, 4. — Nadeln (aus Alkohol + Äther) (CIAMICIAN, SILBER, *B.* **47**, 1814; *R. A. L.* [5] **23** I, 866); rhombische Krystalle mit 1 H_2O (aus verd. Alkohol); wird bei 100° wasserfrei (FI., v. G.; FREYTAG, *B.* **48**, 649). — Gibt beim Erhitzen mit Phthalsäureanhydrid α-Phthalimido-methyläthylessigsäure und wenig 3.6-Dioxo-2.5-dimethyl-2.5-diäthyl-piperazin (FR.).

α-Methylamino-methyläthylessigsäure $C_6H_{13}O_2N = CH_3 \cdot CH_2 \cdot C(CH_3)(NH \cdot CH_3) \cdot CO_2H$. *B.* Aus dem N-Benzoat durch Kochen mit 20%iger Salzsäure (IMMENDÖRFER, *B.* **48**, 610). — Platten (aus absol. Alkohol). Sublimiert beim Erhitzen. — $C_6H_{13}O_2N + HCl$. Prismen (aus Alkohol + Äther). F: 203—204° (Zers.).

Nitril, 2-Methylamino-2-cyan-butan $C_6H_{12}N_2 = CH_3 \cdot CH_2 \cdot C(CH_3)(NH \cdot CH_3) \cdot CN$. *B.* Aus Methyläthylketon, KCN und Methylaminhydrochlorid in Wasser bei 40° (IMMENDÖRFER, *B.* **48**, 608). — Kp_{759}: 149—154°. — Chloraurat. Gelbe Schuppen. Schwer löslich. — Chloroplatinat. Platten. Schwärzt sich bei 235°. — Pikrat. F: 88—89° (Zers.).

Inakt. α-Formylamino-methyläthylessigsäure $C_6H_{11}O_3N = CH_3 \cdot CH_2 \cdot C(CH_3)(NH \cdot CHO) \cdot CO_2H$. *B.* Aus dl-α-Amino-methyläthylessigsäure durch Erwärmen mit wasserfreier Ameisensäure am Rückflußkühler (E. FISCHER, v. GRÄVENITZ, *A.* **406**, 5; GADAMER, *J. pr.* [2] **90**, 407). — Krystalle (aus Wasser). F: 175,5—176° (korr.; Zers.) (F., v. GR.), 167° (unkorr.) (GA.). Ziemlich leicht löslich in kaltem Alkohol, schwerer in Aceton und Essigester, sehr wenig in Äther und Benzol (F., v. GR.). 10 cm³ Wasser von 15° lösen 0,38 g (GA.). — Läßt sich mit Hilfe von Brucin (F., v. GR.) oder Chinin (GA.) in die optischen Antipoden spalten.

3. *Aminoderivate der 2-Methyl-propan-carbonsäure-(1)* $C_5H_{10}O_2 = (CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot CO_2H$.

1-Amino-2-methyl-propan-carbonsäuren-(1), α-Amino-isovaleriansäuren, Valine $C_5H_{11}O_2N = (CH_3)_2CH \cdot CH(NH_2) \cdot CO_2H$.

a) ***Rechtsdrehende α-Amino-isovaleriansäure, d-Valin*** $C_5H_{11}O_2N = (CH_3)_2CH \cdot CH(NH_2) \cdot CO_2H$ *(S. 427)*. *V.* Im Steinpilz (Boletus edulis) (WINTERSTEIN, REUTER, KOROLEW, *L. V. St.* **79/80**, 547). — *B.* Literaturzusammenstellungen über die Bildung von d-Valin bei der Hydrolyse von Proteinen: E. ABDERHALDEN, Biochemisches Handlexikon, Bd. IV [Berlin 1911], S. 533; Bd. IX [1915], S. 101; Bd. XI [1924], S. 119;

F. HOPPE-SEYLER, H. THIERFELDER, Handbuch der physiologisch- u. pathologisch-chemischen Analyse, 9. Aufl. [Berlin 1924], S. 596, 598. — *Darst.* Durch Hydrolyse von Fischbein mit rauchender Salzsäure (ABDERHALDEN, LANDAU, *H.* **71**, 458). — Löslichkeit in reinem und wäßrigem Aceton bei 20°: LEVENE, VAN SLYKE, *J. biol. Chem.* **16**, 116. — Über Bildung von Huminsubstanzen („Melanoidinen") beim Erwärmen mit wäßr. Glucoselösung vgl. MAILLARD, *C. r.* **154**, 66; *A. ch.* [9] **5**, 301. — Fällbarkeit durch Phosphorwolframsäure und Trennung von d-Alanin: LE., v. S., *J. biol. Chem.* **16**, 103. Nachweis und colorimetrische Bestimmung auf Grund der Farbreaktion mit Ninhydrin: ABDERHALDEN, SCHMIDT, *H.* **85**, 146; HARDING, MC LEAN, *J. biol. Chem.* **20**, 217. — Pikrolonat $C_5H_{11}O_2N + C_{10}H_8O_5N_4$. Schmilzt unscharf zwischen 170° und 180° ohne Zersetzung (LE., v. S., *J. biol. Chem.* **12**, 136).

d-Valin-äthylester $C_7H_{15}O_2N = (CH_3)_2CH\cdot CH(NH_2)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. Kp_8: 63,5° (ABDERHALDEN, WEIL, *H.* **84**, 47).

Glycyl-d-valin $C_7H_{14}O_3N_2 = H_2N\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH\cdot CH(CO_2H)\cdot CH(CH_3)_2$ *(S. 429)*. Zur Zusammensetzung des Kupfersalzes vgl. KOBER, SUGIURA, *J. biol. Chem.* **13**, 8.

b) ***Inakt. α-Amino-isovaleriansäure, dl-Valin*** $C_5H_{11}O_2N = (CH_3)_2CH\cdot CH(NH_2)\cdot CO_2H$ *(S. 430)*. Verbrennungswärme bei konstantem Volumen: 25,049 kJoule/g (im Vakuum) (WREDE, *Ph. Ch.* **75**, 93). Zerstäubungs-Elektrizität von salzsauren Lösungen: C. CHRISTIANSEN, J. CHRISTIANSEN, *H.* **107**, 23. — Gibt bei der Oxydation mit 1 Mol p-Toluolsulfonchloramid-natrium Isobutyraldehyd, mit 2 Mol p-Toluolsulfonchloramid-natrium Isobutyronitril (?) (DAKIN, *Biochem. J.* **11**, 92). Einw. von Metaphosphorsäure-äthylester in Chloroform: LANGHELD, *B.* **44**, 2086; vgl. PLIMMER, BURCH, *Soc.* **1929**, 292, 300. Valin liefert mit Phenylsenföl in verd. Alkohol 5-Isopropyl-3-phenyl-2-thio-hydantoin (BRAUTLECHT, *J. biol. Chem.* **10**, 144). — dl-Valin wird in Sodalösung durch Mercuriacetat teilweise gefällt (NEUBERG, KERB, *Bio. Z.* **40**, 508). — Pikrolonat $C_5H_{11}O_2N + C_{10}H_8O_5N_4$. Schmilzt unter Zersetzung beim Eintauchen in ein auf 150° erhitztes Bad (LEVENE, VAN SLYKE, *J. biol. Chem.* **12**, 137).

α-Amino-isovaleriansäureamid, dl-Valinamid $C_5H_{12}ON_2 = (CH_3)_2CH\cdot CH(NH_2)\cdot CO\cdot NH_2$ *(S. 430)*. *B.* Bei der Einw. von Ammoniak auf α-Brom-isovaleriansäureäthylester (BERGELL, v. WÜLFING, *H.* **64**, 359).

dl-Valyl-glycin $C_7H_{14}O_3N_2 = (CH_3)_2CH\cdot CH(NH_2)\cdot CO\cdot NH\cdot CH_2\cdot CO_2H$ *(S. 430)*. Zur Zusammensetzung des Kupfersalzes vgl. KOBER, SUGIURA, *J. biol. Chem.* **13**, 8.

dl-Valyl-glycinamid $C_7H_{15}O_2N_3 = (CH_3)_2CH\cdot CH(NH_2)\cdot CO\cdot NH\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Beim Erhitzen von [α-Brom-isovaleryl]-glycinamid mit alkoh. Ammoniak im Rohr auf 115—120° (BERGELL, *H.* **97**, 301). — $C_7H_{15}O_2N_3 + HBr$. Mikroskopische Krystalle (aus Alkohol + Äther). F: 223°. Leicht löslich in Wasser. Gibt eine rein zwiebelrote Biuretreaktion.

[α-Brom-pelargonyl]-dl-valin $C_{14}H_{26}O_3NBr = (CH_3)_2CH\cdot CH(CO_2H)\cdot NH\cdot CO\cdot CHBr\cdot [CH_2]_6\cdot CH_3$. *B.* Aus dl-Valin und α-Brom-pelargonsäurechlorid in alkal. Lösung (HOPWOOD, WEIZMANN, *Soc.* **99**, 1581). — Sechsseitige Tafeln (aus Benzol) oder rhombenförmige Tafeln (aus verd. Alkohol). F: 156—159°. Schwer löslich in Wasser, ziemlich löslich in heißem Benzol, leicht in absol. Alkohol, Äther sowie in Ammoniak und Alkalien.

[α-Brom-lauryl]-dl-valin $C_{17}H_{32}O_3NBr = (CH_3)_2CH\cdot CH(CO_2H)\cdot NH\cdot CO\cdot CHBr\cdot [CH_2]_9\cdot CH_3$. *B.* Aus α-Brom-laurinsäurechlorid und dl-Valin in alkal. Lösung (HOPWOOD, WEIZMANN, *Soc.* **99**, 574). — Tafeln (aus Benzol). F: 137—140°. Schwer löslich in heißem Wasser, leicht in Alkohol, Äther, Benzol sowie in Alkalien.

4. ***Aminoderivat einer Säure*** $C_5H_{10}O_2$ ***von unbekannter Konstitution.***

Eine Aminovaleriansäure $C_5H_{11}O_2N$ von unbekannter Konstitution entsteht bei der Hydrolyse von Thynnin (Syst. No. 4833) und Percin (Syst. No. 4833) mit Schwefelsäure (KOSSEL, EDLBACHER, *H.* **88**, 186, 188). — Das β-Naphthalinsulfoderivat $C_{15}H_{17}O_4NS$ schmilzt bei 160°, sein Äthylester bei 91°.

6. Aminoderivate der Monocarbonsäuren $C_6H_{12}O_2$.

1. ***Aminoderivate der Pentan-carbonsäure-(1)*** $C_6H_{12}O_2 = CH_3\cdot [CH_2]_4\cdot CO_2H$.

1-Amino-pentan-carbonsäuren-(1), α-Amino-n-capronsäuren („Norleucine")[1]) $C_6H_{13}O_2N = CH_3\cdot [CH_2]_3\cdot CH(NH_2)\cdot CO_2H$.

[1]) Diese Bezeichnung ist zu verwerfen, da die Vorsilbe „Nor-" den Verlust eines C-Atoms andeutet (vgl. MATTHIESSEN, FOSTER, *Soc.* **21**, 358). Unter Norleucin wäre deshalb eine Aminovaleriansäure zu verstehen.

a) ***Rechtsdrehende α-Amino-n-capronsäure, d-α-Amino-n-capronsäure*** $C_6H_{13}O_2N = CH_3\cdot[CH_2]_3\cdot CH(NH_2)\cdot CO_2H$ *(S. 432)*. *B.* Bei der Hydrolyse von Nervengewebe (Rückenmark von Rindern) mit konz. Salzsäure (ABDERHALDEN, WEIL, *H.* **81**, 213, 217; **84**, 49). Beim Kochen der Formyl-[d-α-amino-n-capronsäure] mit $10^0/_0$iger Salzsäure (ABDERHALDEN, FROEHLICH, FUCHS, *H.* **86**, 460). — Schmeckt fad süß. Sublimiert teilweise bei 275—280°, schmilzt bei 301°; $[\alpha]_D^{20}$: +6,26° (in Wasser; p=0,8), +20,44° (in $20^0/_0$iger Salzsäure; p = 1); sehr wenig löslich in Alkohol (A., F., F.). — Gibt mit salpetriger Säure l-α-Oxy-n-capronsäure (A., W., *H.* **84**, 52). — Kupfersalz. Dunkelblaue Nadeln (aus Wasser). Schwärzt sich bei ca. 255°; unlöslich in Alkohol (A., W., *H.* **84**, 58).

d-α-Amino-n-capronsäure-äthylester $C_8H_{17}O_2N = CH_3\cdot[CH_2]_3\cdot CH(NH_2)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. Kp_{12}: 91° (ABDERHALDEN, WEIL, *H.* **84**, 47).

Formyl-[d-α-amino-n-capronsäure] $C_7H_{13}O_3N = CH_3\cdot[CH_2]_3\cdot CH(NH\cdot CHO)\cdot CO_2H$ *(S. 433)*. *B.* {Man erwärmt .... (MARKO, *A.* **362**, 334}; ABDERHALDEN, FROEHLICH, FUCHS, *H.* **86**, 457). — Erweicht bei 111°, schmilzt bei 114°; $[\alpha]_D^{20}$: — 15,85° (in Wasser; p=4); sehr leicht löslich in Wasser, Alkohol, Äther (A., F., F.). — Geschwindigkeit der Abspaltung der Formylgruppe durch Wasser bei 37° und 100°: A., F., F.

Chloracetyl-[d-α-amino-n-capronsäure] $C_8H_{14}O_3NCl = CH_3\cdot[CH_2]_3\cdot CH(NH\cdot CO\cdot CH_2Cl)\cdot CO_2H$. *B.* Aus d-α-Amino-capronsäure und Chloracetylchlorid in alkal. Lösung (ABDERHALDEN, FROEHLICH, FUCHS, *H.* **86**, 462). — Krystalle (aus Essigester). Erweicht bei 70° und schmilzt bei 104—106° (unkorr.). $[\alpha]_D^{20}$: +3,56° (in Wasser; p=1).

Glycyl-[d-α-amino-n-capronsäure] $C_8H_{16}O_3N_2 = CH_3\cdot[CH_2]_3\cdot CH(NH\cdot CO\cdot CH_2\cdot NH_2)\cdot CO_2H$. *B.* Aus Chloracetyl-[d-α-amino-n-capronsäure] und $25^0/_0$igem Ammoniak (ABDERHALDEN, FROEHLICH, FUCHS, *H.* **86**, 463). — Prismen (aus Wasser + Alkohol). Sintert bei 230°, schmilzt bei 239—240° (Zers.). $[\alpha]_D^{20}$: —8,71° (in Wasser; p=1).

b) ***Linksdrehende α-Amino-n-capronsäure, l-α-Amino-n-capronsäure*** $C_6H_{13}O_2N = CH_3\cdot[CH_2]_3\cdot CH(NH_2)\cdot CO_2H$ *(S. 433)*. *B.* Beim Kochen der Formyl-[l-α-amino-n-capronsäure] mit $10^0/_0$iger Salzsäure (ABDERHALDEN, FROEHLICH, FUCHS, *H.* **86**, 460). — Schmeckt bitter. Sublimiert teilweise bei 275—280°, schmilzt bei 301°. $[\alpha]_D^{20}$: —4,49° (in Wasser; p=1) bezw. —21,17° (in $20^0/_0$iger Salzsäure; p=1). Sehr wenig löslich in Alkohol.

Formyl-[l-α-amino-n-capronsäure] $C_7H_{13}O_3N = CH_3\cdot[CH_2]_3\cdot CH(NH\cdot CHO)\cdot CO_2H$ *(S. 433)*. *B.* {Man erwärmt .... (MARKO, *A.* **362**, 334}; ABDERHALDEN, FROEHLICH, FUCHS, *H.* **86**, 458). — Erweicht bei 111°, schmilzt bei 114°. Sehr leicht löslich in Wasser, Alkohol, Äther. $[\alpha]_D^{20}$: +15,53° (in Wasser; p=2).

Glycyl-[l-α-amino-n-capronsäure] $C_8H_{16}O_3N_2 = CH_3\cdot[CH_2]_3\cdot CH(NH\cdot CO\cdot CH_2\cdot NH_2)\cdot CO_2H$. *B.* Aus l-α-Amino-n-capronsäure durch Umsetzung mit Chloracetylchlorid in alkal. Lösung und Behandlung des Reaktionsproduktes mit Ammoniak (ABDERHALDEN, FROEHLICH, FUCHS, *H.* **86**, 464). — Prismen. Sintert bei 230°, schmilzt bei 239—240° (Zers.). $[\alpha]_D^{20}$: +8,24° (in Wasser; p=1).

c) ***Optisch aktive(?) α-Amino-n-capronsäure*** $C_6H_{13}O_2N = CH_3\cdot[CH_2]_3\cdot CH(NH_2)\cdot CO_2H$ [vgl. *Hptw. S. 433* unter c)]. *B.* Bei der Durchblutung der isolierten Hundeleber unter Zusatz von α-oxo-n-capronsaurem Ammonium zur Durchströmungsflüssigkeit (KONDO, *Bio. Z.* **38**, 407).

Optisch aktive(?) α-Ureido-n-capronsäure $C_7H_{14}O_3N_2 = CH_3\cdot[CH_2]_3\cdot CH(NH\cdot CO\cdot NH_2)\cdot CO_2H$. *B.* Aus optisch-aktiver (?) α-Amino-n-capronsäure (s. vorstehenden Artikel) und Harnstoff (KONDO, *Bio. Z.* **38**, 411). — Prismen (aus Wasser). F: 176° (Zers.).

d) ***Inaktive α-Amino-n-capronsäure, dl-α-Amino-n-capronsäure*** $C_6H_{13}O_2N = CH_3\cdot[CH_2]_3\cdot CH(NH_2)\cdot CO_2H$ *(S. 433)*. *B.* Aus α-Brom-n-capronsäure durch Einw. von $25^0/_0$igem Ammoniak bei 37° (ABDERHALDEN, FROEHLICH, FUCHS, *H.* **86**, 456; vgl. a. ADAMS, MARVEL, *Am. Soc.* **42**, 320) oder bei 50—55° (Organic Syntheses **4** [New York 1925], S. 3). — Schmilzt im geschlossenen Capillarrohr bei 297—300° (A., F., F.). — Das Kupfersalz ist bei 18° in ca. 100000 Tln. Wasser löslich; über Nachweis von Kupfer mit Hilfe von α-Amino-n-capronsäure vgl. LYLE, CURTMAN, MARSHALL, *Am. Soc.* **37**, 1471.

Inakt. [α-Amino-n-capronyl]-diglycylglycin $C_{12}H_{22}O_5N_4 = CH_3\cdot[CH_2]_3\cdot CH(NH_2)\cdot CO\cdot[NH\cdot CH_2\cdot CO]_2\cdot NH\cdot CH_2\cdot CO_2H$. Lichtabsorption des Kupfersalzes in neutraler und alkalischer Lösung: KOBER, HAW, *Am. Soc.* **38**, 465.

Inakt. α-Formylamino-n-capronsäure $C_7H_{13}O_3N = CH_3\cdot[CH_2]_3\cdot CH(NH\cdot CHO)\cdot CO_2H$ *(S. 434)*. *B.* {Aus dl-α-Amino-n-capronsäure .... (MARKO, *A.* **362**, 333}; ABDERHALDEN, FROEHLICH, FUCHS, *H.* **86**, 456). — Erweicht bei 110—111°, schmilzt bei 114° (unkorr.) (A., F., F.).

Inakt. α-Chloracetamino-n-capronsäure $C_8H_{14}O_3NCl = CH_3\cdot[CH_2]_3\cdot CH(NH\cdot CO\cdot CH_2Cl)\cdot CO_2H$. *B.* Aus dl-α-Amino-n-capronsäure und Chloracetylchlorid in alkal. Lösung (ABDERHALDEN, FROEHLICH, FUCHS, *H.* **86**, 465). — Prismen (aus wäßr. Aceton). F: 104° bis 107°. Leicht löslich in Aceton, Alkohol und Äther, unlöslich in Wasser.

Inaktive α-Ureido-n-capronsäure $C_7H_{14}O_3N_2 = CH_3\cdot[CH_2]_3\cdot CH(NH\cdot CO\cdot NH_2)\cdot CO_2H$. *B.* Aus dl-α-Amino-n-capronsäure und Harnstoff (KONDO, *Bio. Z.* **38**, 412). — Sintert bei 160°, schmilzt bei 165°.

Inakt. Glycyl-[α-amino-n-capronsäure] $C_8H_{16}O_3N_2 = CH_3\cdot[CH_2]_3\cdot CH(NH\cdot CO\cdot CH_2\cdot NH_2)\cdot CO_2H$. *B.* Aus inakt. α-Chloracetamino-n-capronsäure und 25%igem Ammoniak bei 37° (ABDERHALDEN, FROEHLICH, FUCHS, *H.* **86**, 466). — Blättchen oder Prismen (aus Wasser). F: 210—215° (Zers.). Schwer löslich in kaltem, leichter in siedendem Wasser. — Über ein Kupfersalz vgl. KOBER, SUGIURA, *J. biol. Chem.* **13**, 8.

Inakt. [α-Brom-isocapronyl]-glycyl-[α-amino-n-capronsäure] $C_{14}H_{25}O_4N_2Br = CH_3\cdot[CH_2]_3\cdot CH(CO_2H)\cdot NH\cdot CO\cdot CH_2\cdot NH\cdot CO\cdot CHBr\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Aus Glycyl-[α-amino-n-capronsäure] und α-Brom-isocapronsäurebromid in alkal. Lösung (ABDERHALDEN, FROEHLICH, FUCHS, *H.* **86**, 467). — Blättchen (aus wäßr. Aceton). F: 140° nach vorherigem Sintern. Leicht löslich in Aceton, Alkohol und Äther, unlöslich in Wasser und Petroläther.

5-Amino-pentan-carbonsäure-(1), ε-Amino-n-capronsäure $C_6H_{13}O_2N = H_2N\cdot CH_2\cdot[CH_2]_4\cdot CO_2H$ *(S. 434)*. Verhalten im Organismus des Kaninchens: THOMAS, GOERNE, *H.* **92**, 175.

ε-Methylamino-n-capronsäure $C_7H_{15}O_2N = CH_3\cdot NH\cdot CH_2\cdot[CH_2]_4\cdot CO_2H$. *B.* Aus ε-[p-Toluolsulfonyl-methyl-amino]-n-capronsäure durch Erhitzen mit Salzsäure (D: 1,19) auf 100° (THOMAS, GOERNE, *H.* **104**, 77). — Sehr hygroskopische wasserfreie Krystalle (aus Alkohol + Äther) oder Krystalle mit $1^1/_2H_2O$ (aus Wasser), die im Vakuum über P_2O_5 bei 55° wasserfrei werden. Schmelzpunkt der wasserfreien Krystalle: 132°, der wasserhaltigen Krystalle: ca. 67°. Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol, schwer in Aceton und Essigester, unlöslich in Äther, Petroläther und Benzol. — Wird durch Phosphorwolframsäure und durch Kaliumwismutjodid gefällt.

ε-Ureido-n-capronsäure $C_7H_{14}O_3N_2 = H_2N\cdot CO\cdot NH\cdot CH_2\cdot[CH_2]_4\cdot CO_2H$. *B.* Aus ε-Amino-n-capronsäure durch Kochen mit Harnstoff und Barytwasser (THOMAS, GOERNE, *H.* **92**, 172). Findet sich im Harn von Kaninchen nach Verfütterung von ε-Guanidino-n-capronsäure (TH., G., *H.* **92**, 166). — Nadeln (aus Wasser). Zersetzt sich beim Erhitzen im geschlossenen Röhrchen bei 174—178°. Leicht löslich in heißem Wasser, schwer in kaltem Wasser und Alkohol, unlöslich in Äther und in verd. Säuren. — Verändert sich nicht beim Kochen mit konz. Salzsäure. Wird durch Barytwasser bei 140° unter Bildung von ε-Amino-n-capronsäure zersetzt. Entwickelt mit Bromlauge 2 Atome Stickstoff. — Verhalten im Organismus des Kaninchens: TH., G., *H.* **92**, 174.

ε-Guanidino-n-capronsäure $C_7H_{15}O_2N_3 = H_2N\cdot C(:NH)\cdot NH\cdot CH_2\cdot[CH_2]_4\cdot CO_2H$. *B.* Aus ε-Amino-n-capronsäure und Cyanamid in ammoniakalischer Lösung (THOMAS, *H.* **88**, 467). — Mikrokrystallinische Nadeln. Hat keinen Schmelzpunkt. Löst sich bei Zimmertemperatur in ca. 1400 Tln. Wasser. — Bei Verfütterung an Kaninchen tritt im Harn ε-Ureido-n-capronsäure auf (TH., GOERNE, *H.* **92**, 166). Verhalten gegen Leberpreßsaft: TH., *H.* **88**, 469. — $C_7H_{15}O_2N_3 + HCl$. Krystalle (aus Salzsäure). F: 165°. Sehr leicht löslich in Wasser; 100 g absol. Alkohol lösen bei Zimmertemperatur 2,2 g. — $C_7H_{15}O_2N_3 + HNO_3$. Prismen. F: 154° bis 155°; zersetzt sich oberhalb 170°. Ziemlich schwer löslich in kaltem Wasser. — Acetat. Tafeln (aus Eisessig). Zerfällt beim Erwärmen oder bei Berührung mit Wasser in die Komponenten. — $C_7H_{15}O_2N_3 + HCl + AuCl_3$. Oktaeder. F: 166°. Schwer löslich in kaltem, leicht in heißem Wasser, sehr leicht in Alkohol.

ε-Methylureido-n-capronsäure $C_8H_{16}O_3N_2 = H_2N\cdot CO\cdot N(CH_3)\cdot CH_2\cdot[CH_2]_4\cdot CO_2H$. *B.* Aus ε-Methylamino-n-capronsäure und Kaliumcyanat in salzsaurer Lösung, neben anderen Produkten (THOMAS, GOERNE, *H.* **104**, 81). — Mikroskopische Nadeln (aus Wasser). F: 163° (Zers.). Schwer löslich in kaltem Wasser und kaltem Alkohol, Essigester und Aceton, unlöslich in Äther. Löslich in Ammoniak.

ε-Methylguanidino-n-capronsäure $C_8H_{17}O_2N_3 = H_2N\cdot C(:NH)\cdot N(CH_3)\cdot CH_2\cdot[CH_2]_4\cdot CO_2H$. *B.* Aus ε-Methylamino-n-capronsäure und Cyanamid in ammoniakalischer Lösung (THOMAS, GOERNE, *H.* **104**, 79). — Mikrokrystallinisch. Zersetzt sich bei ca. 285°. Löslich in 69 Teilen Wasser von 20°, in 25,8 Teilen von 100°, etwas löslich in siedendem Alkohol, sonst unlöslich. — $C_8H_{17}O_2N_3 + HCl$. Nadeln (aus Alkohol + Äther). Schmilzt im geschlossenen Röhrchen nach vorherigem Erweichen bei 105°. Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol. —

$C_8H_{17}O_2N_3 + HNO_3$. F: 80—85°. — Oxalat $C_8H_{17}O_2N_3 + C_2H_2O_4$. Spieße. F: 167—168° (Zers.). Sehr leicht löslich in heißem Wasser; 100 g Wasser von 21° lösen 2,75 g; etwas löslich in kaltem Alkohol, unlöslich in Äther.

1.5 - Diamino - pentan - carbonsäuren - (1), α.ε - Diamino-n - capronsäuren, Lysine $C_6H_{14}O_2N_2 = H_2N \cdot CH_2 \cdot [CH_2]_3 \cdot CH(NH_2) \cdot CO_2H$.

a) In salzsaurer Lösung rechtsdrehende Form, d-Lysin *(S. 435)*. *V.* In Kohlblättern (Yoshimura, *C.* **1910** I, 1534). In Pollen von Ambrosia artemisifolia L. (Heyl, *Am. Soc.* **41**, 681). In sehr geringer Menge in menschlicher Amnionflüssigkeit (Uyeno, *J. biol. Chem.* **37**, 95). Über Vorkommen im Harn bei Cystinurie vgl. Ackermann, Kutscher, *Z. Biol.* **57**, 355. — *B.* Über die Bildung von d-Lysin bei der Hydrolyse von Eiweißstoffen vgl. E. Abderhalden, Biochemisches Handlexikon, Bd. IX [Berlin 1915], S. 127; Bd. XI [1924], S. 153; F. Hoppe-Seyler, H. Thierfelder, Handbuch der physiologisch- und pathologisch-chemischen Analyse, 9. Aufl. [Berlin 1924], S. 596, 598. Der Gehalt der Proteine an durch Formoltitration oder durch Reaktion mit salpetriger Säure bestimmbarem Aminostickstoff wird durch die Anwesenheit von d-Lysin bedingt (Kossel, Weiss, *H.* **78**, 407; K., Gawrilow, *H.* **81**, 274; van Slyke, Birchard, *J. biol. Chem.* **16**, 539; vgl. a. Skraup, Kaas, *A.* **351**, 381). d-Lysin entsteht bei der Autolyse des Champignons (Agaricus campestris) (Winterstein, Reuter, Korolew, *L. V. St.* **79/80**, 560) und des Kalbshirns (Traetta-Mosca, *G.* **43** II, 140). — Isolierung von Lysin aus Protein-Hydrolysaten: H. Steudel in E. Abderhalden, Handbuch der biologischen Arbeitsmethoden, Abt. I Teil 7 [Berlin 1923], S. 203. — Bei gewöhnlicher Temperatur reagieren beide Aminogruppen des d-Lysins mit salpetriger Säure langsam unter Stickstoffentwicklung (van Slyke, *B.* **43**, 3173; *J. biol. Chem.* **9**, 199; vgl. a. Andersen, *Bio. Z.* **70**, 362); bei 32° setzen sich beide Aminogruppen innerhalb von 5 Minuten vollständig mit salpetriger Säure um, bei 1° reagiert nur die α-Aminogruppe (Sure, Hart, *J. biol. Chem.* **31**, 527). Über Einw. von Dimethylsulfat in alkal. Lösung vgl. Engeland, Kutscher, *Z. Biol.* **59**, 418; Edlbacher, *H.* **107**, 64. Über Bildung von Huminsubstanzen bei Einw. von Lysin auf Glucose in salzsaurer Lösung vgl. Roxas, *J. biol. Chem.* **27**, 85. Zum Übergang in Pentamethylendiamin bei der Fäulnis (Ellinger, *B.* **32**, 3542) vgl. Ackermann, *H.* **69**, 273. — Zur Bestimmung in hydrolysierten Proteinen vgl. van Slyke, *J. biol. Chem.* **10**, 30. — $3C_6H_{14}O_2N_2 + 2H_3PO_4 + 24WO_3$. Nadeln (aus verd. Alkohol) (Drummond, *Biochem. J.* **12**, 14). Löslichkeit in Wasser 0,3, in Alkohol 3,6, in Methanol 9,6, in reinem Aceton 12,6 (D., *Biochem. J.* **12**, 22), in 57%igem wäßr. Aceton 140 g in 100 g Lösungsmittel (Wechsler, *H.* **73**, 138). — $C_6H_{14}O_2N_2 + 2HCl + PtCl_4 + C_2H_6O$ {(Dr.; Sie., *B.* **24**, 423, 430}; *H.* **76**, 234). Wird bei längerem Aufbewahren über H_2SO_4 an einem warmen Ort alkoholfrei und bildet dann ein braunes Pulver (Hedin, *Acta Univers. Lund.* **29**, 2. Abt., Abhandl. IV, S. 20). — Pikrat $C_6H_{14}O_2N_2 + C_6H_3O_7N_3$. Explodiert bei langsamem Erhitzen bei 252° (Ackermann, Kutscher, *Z. Biol.* **57**, 359).

b) Optisch inaktive Form, dl-Lysin *(S. 436)*. *B.* Bei der Säurehydrolyse von Kuhmilch-Casein, das 18—20 Tage bei 37° mit 0,5 n-Natronlauge behandelt wurde (Dakin, Dudley, *J. biol. Chem.* **15**, 268; Dudley, Woodman, *Biochem. J.* **9**, 99). — Zur Zusammensetzung des Chloroplatinats vgl. Siegfried, *H.* **76**, 234.

2. ***Aminoderivate der Pentan-carbonsäure-(2)*** $C_6H_{12}O_2 = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot CO_2H$.

4 - Amino - pentan - carbonsäure - (2), γ - Amino - α - methyl - n - valeriansäure (?) $C_6H_{13}O_2N = CH_3 \cdot CH(NH_2) \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot CO_2H$(?). *B.* Aus 2.4-Dimethyl-pyrrol bei der Oxydation mit H_2O_2 in Eisessig (Angeli, Alessandri, *R. A. L.* [5] **25** I, 774; *G.* **46** II, 299). — Krystalle (aus Benzol). F: 138° (Zers.).

5 - Amino - pentan - carbonsäure - (2), δ - Amino - α - methyl - n - valeriansäure $C_6H_{13}O_2N = H_2N \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot CO_2H$ *(S. 437)*. *B.* Aus δ-Phthalimido-α-methyl-n-valeriansäure durch Erhitzen mit starker Bromwasserstoffsäure auf 190° (Lipp, Widnmann, *A.* **409**, 143, 144). Aus β-Methyl-α-piperidon beim Kochen mit Salzsäure (D: 1,10) (L., W., *A.* **409**, 146). — Blättchen (aus Alkohol). Schmilzt bei 170—172° und geht dabei in β-Methyl-α-piperidon über. — $2C_6H_{13}O_2N + 2HCl + PtCl_4$. Orangegelbe Blättchen (aus Alkohol). F: 202—203° (Zers.). Sehr leicht löslich in Wasser, kaum in absol. Alkohol.

3. ***Aminoderivate der 3-Methyl-butan-carbonsäure-(1)*** $C_6H_{12}O_2 = (CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$.

1-Amino-3-methyl-butan-carbonsäuren-(1), α-Amino-isobutylessigsäuren, α-Amino-isocapronsäuren, Leucine $C_6H_{13}O_2N = (CH_3)_2CH\cdot CH_2\cdot CH(NH_2)\cdot CO_2H$.

a) ***In wäßr. Lösung linksdrehende α-Amino-isocapronsäure, l-Leucin*** $C_6H_{13}O_2N = (CH_3)_2CH\cdot CH_2\cdot CH(NH_2)\cdot CO_2H$ *(S. 437)*. *V.* In Lycoperdon bovista (BLANKSMA, *C.* **1913** I, 1037). Im Fleisch von Krabben und Sardinen (SUZUKI, *C.* **1913** I, 1042). In Nebennieren (LOHMANN, *Z. Biol.* **56**, 22). Zum Vorkommen im Blut bei Leber-Atrophie (NEUBERG, RICHTER, *C.* **1904** I, 1282) vgl. FEIGL, LUCE, *Bio. Z.* **79**, 184. Über Vorkommen in einem carcinomatösen Exsudat vgl. WIENER, *Bio. Z.* **41**, 155. — *B.* Zusammenstellungen über die Bildung von l-Leucin bei der Hydrolyse von Proteinen: E. ABDERHALDEN, Biochemisches Handlexikon, Bd. IV [Berlin 1911], S. 545—548; Bd. IX [Berlin 1915], S. 104; F. HOPPE-SEYLER, H. THIERFELDER, Handbuch der physiologisch- und pathologisch-chemischen Analyse, 9. Aufl. [Berlin 1924], S. 596, 598. l-Leucin entsteht neben d-Isoleucin beim Erhitzen von Torf mit 25%iger Schwefelsäure (ROBINSON, *Am. Soc.* **33**, 565). l-Leucin entsteht bei der Spaltung von dl-Leucinamid durch Trypsin (BERGELL, v. WÜLFING, *H.* **64**, 364), Nierenpreßsaft und Placentabrei (BE., BRUGSCH, *H.* **67**, 100) und von dl-Leucyl-glycin durch Hefepreßsaft (ABDERHALDEN, GEDDERT, *H.* **74**, 404). Bei der Durchströmung der überlebenden Hundeleber unter Zusatz von Isobutylglyoxal und Ammoniumbicarbonat (DAKIN, DUDLEY, *J. biol. Chem.* **18**, 39) oder von α-oxo-isocapronsaurem Ammonium zur Durchströmungsflüssigkeit (EMBDEN, SCHMITZ, *Bio. Z.* **38**, 405). Aus Serumalbumin durch Einw. von Penicillium glaucum (MOLLIARD, *C. r.* **167**, 788). Bei der Autolyse von mit Essigsäure versetztem defibriniertem Pferdeblut (SCHIPPERS, *Bio. Z.* **28**, 426). Bei der Silage von Süßklee (Melilotus alba) (PLAISANCE, *Am. Soc.* **39**, 2087). — Isolierung aus Protein-Hydrolysaten: E. ABDERHALDEN, Handbuch der biologischen Arbeitsmethoden, Abt. I, Teil 7 [Berlin-Wien 1923], S. 4. Darstellung von Leucin aus Melasse oder Strontian-Entzuckerungslaugen: F. EHRLICH, ebenda S. 561. Trennung von Glykokoll durch Aussalzen mit Ammoniumsulfat: PFEIFFER, WITTKA, *B.* **48**, 1044. Trennung von d-Valin und d-Isoleucin durch Fällung mit Bleiacetat: LEVENE, VAN SLYKE, *J. biol. Chem.* **6**, 391; vgl. ABDERHALDEN, LANDAU, *H.* **71**, 458. Zur Trennung des Leucins von Glutaminsäure oder Asparaginsäure neutralisiert man die salzsaure Lösung gegen Lackmus und engt ein; die Hauptmenge des Leucins krystallisiert aus (OSBORNE, LIDDLE, *C.* **1910** II, 1204).

1 Teil l-Leucin löst sich in 46 Teilen Wasser von 19° und in 15 Teilen heißem Wasser (SCHERRMESSER, *Pharm. Ztg.* **60**, 494; *C.* **1915** II, 958). Über Aussalzung durch Ammoniumsulfat vgl. SCH.; PFEIFFER, WITTKA, *B.* **48**, 1044. Oberflächenspannung wäßr. Lösungen: WINDISCH, DIETRICH, *Bio. Z.* **97**, 139. $[\alpha]_D^{25}$: +17,3° (in 20%iger Salzsäure; p = 5) (SCHULZE, BOSSHARD, *H.* **10**, 140). $[\alpha]_D^{25}$: —9,84° (1—2%ige wäßr. Lösung); Einfluß von Salzsäure und Natronlauge auf das optische Drehungsvermögen: WOOD, *Soc.* **105**, 1989. Zerstäubungselektrizität von alkalischen und salzsauren Lösungen: C. CHRISTIANSEN, J. CHRISTIANSEN, *H.* **107**, 23. Photoelektrischer Effekt einer wäßr. Lösung: ZWAARDEMAKER, HOGEWIND, *C.* **1919** III, 742. — Abscheidung als Bariumsalz der zugehörigen N-Carbonsäure durch Einw. von CO_2 auf Leucin in wäßr. Lösung in Gegenwart von Barytwasser: SIEGFRIED, SCHUTT, *H.* **81**, 273. Einw. von Metaphosphorsäureäthylester: LANGHELD, *B.* **43**, 1860; **44**, 2086; D.R.P. 248956; *C.* **1912** II, 299; *Frdl.* **11**, 1146; vgl. PLIMMER, BURCH, *Soc.* **1929**, 292, 300. Leucin gibt mit p-Nitro-benzylbromid und Soda in wäßr. Alkohol eine bei 184—185° schmelzende Verbindung (LYONS, REID, *Am. Soc.* **39**, 1731). Über Bildung von Huminsubstanzen („Melanoidinen") durch Einw. von Glucose in wäßr. Lösung vgl. MAILLARD, *C. r.* **154**, 66; *A. ch.* [9] **5**, 301. Einw. von Diazomethan in Äther und in Aceton: GEAKE, NIERENSTEIN, *H.* **92**, 151; HERZIG, LANDSTEINER, *Bio. Z.* **105**, 113. — Verhalten im Tierkörper: LEVENE, MEYER, *C.* **1910** I, 556; BANG, *Bio. Z.* **74**, 283. Leucin bildet in der überlebenden Hundeleber Harnstoff (LÖFFLER, *Bio. Z.* **76**, 69; JANSEN, *J. biol. Chem.* **21**, 557). Chemotaktische Wirkung auf Bakterien: H. PRINGSHEIM, E. G. PRINGSHEIM, *H.* **97**, 183. Über Bildung von Ammoniak aus Leucin im Boden vgl. MIYAKE, *Am. Soc.* **39**, 2378. — Nachweis durch Überführung in α-Ureido-isocapronsäure beim Erwärmen mit wäßr. Harnstofflösung: LIPPICH, *B.* **41**, 2979; *H.* **90**, 124; WEILAND, *Bio. Z.* **38**, 388. Nachweisbarkeit und colorimetrische Bestimmung auf Grund der Reaktion mit Ninhydrin: ABDERHALDEN, SCHMIDT, *H.* **85**, 146; HARDING, MAC LEAN, *J. biol. Chem.* **20**, 217. — Pikrolonat $C_6H_{13}O_2N + C_{10}H_8O_5N_4$. F: 145—150° (LEVENE, VAN SLYKE, *J. biol. Chem.* **12**, 133).

l-Leucin-methylester $C_7H_{15}O_2N = (CH_3)_2CH\cdot CH_2\cdot CH(NH_2)\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Aus l-Leucin und methylalkoholischer Salzsäure (ABDERHALDEN, SPINNER, *H.* **107**, 5). — Kp_{12}: 79—79,5°. D^{17}: 0,9533. $[\alpha]_D^{17}$: +16,52°.

[l-Leucyl]-glycin $C_8H_{16}O_3N_2 = (CH_3)_2CH\cdot CH_2\cdot CH(NH_2)\cdot CO\cdot NH\cdot CH_2\cdot CO_2H$ *(S. 442)*. Die wäßr. Lösung wirkt hydrolytisch auf Buttersäureäthylester und Olivenöl (FALK, NELSON, *Am. Soc.* **34**, 840) und auf Eiweißstoffe (HERZFELD, *Bio. Z.* **68**, 418). Die Hydrolyse von

Leucylglycin wird durch Glykokoll und durch Leucin beschleunigt (H.). Verlauf der Hydrolyse durch Hefemacerationssaft: ABDERHALDEN, FODOR, *C.* **1917** I, 311.

[l-Leucyl]-glycylglycin $C_{10}H_{19}O_4N_3 = (CH_3)_2CH\cdot CH_2\cdot CH(NH_2)\cdot CO\cdot NH\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Aus [d-α-Brom-isocapronyl]-glycylglycin und 25%igem Ammoniak bei gewöhnlicher Temperatur (ABDERHALDEN, FODOR, *B.* **49**, 565). — Krystalle (aus wäßr. Alkohol). $[\alpha]_D^{20}$: +44,79° (in Wasser; p = 4,5). Ziemlich leicht löslich in Wasser, sehr wenig in absol. Alkohol. — Gibt in wäßr. Lösung eine blauviolette Biuretreaktion. Verlauf der Spaltung durch Hefemacerationssaft: A., F., *C.* **1917** I, 311. — Über ein Kupfersalz vgl. KOBER, SUGIURA, *J. biol. Chem.* **13**, 9.

[l-Leucyl]-diglycylglycin $C_{12}H_{22}O_5N_4 = (CH_3)_2CH\cdot CH_2\cdot CH(NH_2)\cdot CO\cdot [NH\cdot CH_2\cdot CO]_2\cdot NH\cdot CH_2\cdot CO_2H$ *(S. 442)*. Verlauf der Spaltung durch Hefemacerationssaft: ABDERHALDEN, FODOR, *C.* **1917** I, 311.

[l-Leucyl]-triglycylglycin $C_{14}H_{25}O_6N_5 = (CH_3)_2CH\cdot CH_2\cdot CH(NH_2)\cdot CO\cdot [NH\cdot CH_2\cdot CO]_3\cdot NH\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Aus [d-α-Brom-isocapronyl]-triglycylglycin und bei 0° gesättigtem Ammoniak (ABDERHALDEN, FODOR, *B.* **49**, 567). — Pulver. $[\alpha]_D^{20}$: +28,14° (in Wasser; p = 3). Leicht löslich in Wasser, sehr wenig in absol. Alkohol. Wird aus der wäßr. Lösung durch Ammoniumsulfat nicht ausgefällt. — Gibt eine blaue Biuretreaktion. Verlauf der Spaltung durch Hefemacerationssaft: A., F., *C.* **1917** I, 311.

[l-Leucyl]-pentaglycylglycin $C_{18}H_{31}O_8N_7 = (CH_3)_2CH\cdot CH_2\cdot CH(NH_2)\cdot CO\cdot [NH\cdot CH_2\cdot CO]_5\cdot NH\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Aus [d-α-Brom-isocapronyl]-pentaglycylglycin und bei 0° gesättigtem Ammoniak (ABDERHALDEN, FODOR, *B.* **49**, 571). — $[\alpha]_D^{20}$: +5,94° (in 0,1 n-Natronlauge; p = 5). Ziemlich leicht löslich in heißem Wasser. Wird aus der wäßr. Lösung durch Sättigen mit Ammoniumsulfat ausgefällt. — Gibt eine rotviolette Biuretreaktion. Verlauf der Spaltung durch Hefemacerationssaft: A., F., *C.* **1917** I, 311.

[l-Leucyl]-glycyl-d-alanin $C_{11}H_{21}O_4N_3 = (CH_3)_2CH\cdot CH_2\cdot CH(NH_2)\cdot CO\cdot NH\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH\cdot CH(CH_3)\cdot CO_2H$ *(S. 442)*. Wird durch ein im Speichel vorkommendes Ferment in l-Leucin und Glycyl-d-alanin gespalten (KOELKER, *H.* **76**, 33). — Über ein Kupfersalz vgl. KOBER, SUGIURA, *J. biol. Chem.* **13**, 9.

[l-Leucyl]-d-alanin $C_9H_{18}O_3N_2 = (CH_3)_2CH\cdot CH_2\cdot CH(NH_2)\cdot CO\cdot NH\cdot CH(CH_3)\cdot CO_2H$ *(S. 442)*. *B.* {Neben anderen Produkten ... (E. FISCHER, *B.* **39**, 2916}; ABDERHALDEN, FODOR, *H.* **81**, 17). — $[\alpha]_D^{20}$: +19,84° (in Methanol; p = 4). — Verlauf der Spaltung durch Hefemacerationssaft: A., F., *C.* **1917** I, 311.

l-Leucyl-d-alanyl-glycin $C_{11}H_{21}O_4N_3 = (CH_3)_2CH\cdot CH_2\cdot CH(NH_2)\cdot CO\cdot NH\cdot CH(CH_3)\cdot CO\cdot NH\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Aus [d-α-Brom-isocapronyl]-d-alanyl-glycin und 25%igem Ammoniak (ABDERHALDEN, FODOR, *H.* **81**, 31). — Nadeln (aus Wasser). F: 252—253° (Zers.). $[\alpha]_D^{20}$: —17,31° (in Wasser; p = 1). Schwer löslich in kaltem, leicht in heißem Wasser, unlöslich in Alkohol. — Gibt eine sehr schwache Biuretreaktion. Über Spaltung durch Hefemacerationssaft und Organpreßsäfte vgl. A., F., *H.* **81**, 45. — $C_{11}H_{21}O_4N_3 + CuO$ (aus absol. Alkohol durch Äther) und $C_{11}H_{21}O_4N_3 + CuO + 2H_2O$ (aus Wasser). Blau, amorph. Sehr leicht löslich in absol. Alkohol und in Wasser mit tiefblauer Farbe.

Methyl-l-leucin $C_7H_{15}O_2N = (CH_3)_2CH\cdot CH_2\cdot CH(NH\cdot CH_3)\cdot CO_2H$. *B.* Aus p-Toluolsulfonyl-methyl-l-leucin durch Erhitzen mit Salzsäure (D: 1,19) auf 100° oder mit Jodwasserstoffsäure (D: 1,96) und Phosphoniumjodid auf 85—90° (E. FISCHER, LIPSCHITZ, *B.* **48**, 367). Aus d-α-Brom-isocapronsäure und 33%iger wäßr. Methylaminlösung bei gewöhnlicher Temperatur (E. FISCHER, v. MECHEL, *B.* **49**, 1358). — Schwach bitter schmeckende Krystalle (aus Wasser durch Aceton). Sublimiert beim Erhitzen in Nädelchen. $[\alpha]_D^{21}$: +20,76° (in Wasser; p = 3). Löslich in 22,5 Teilen Wasser von 25°, sehr wenig löslich in Alkohol. — $Cu(C_7H_{14}O_2N)_2 + H_2O$. Platten. Ziemlich schwer löslich in heißem Wasser. — $C_7H_{15}O_2N + HCl$. Nadeln (aus Alkohol + Äther). $[\alpha]_D^{19}$: +21,57° (in Wasser; p = 9). — Nitrat. Nadeln oder Prismen (aus Alkohol + Äther).

Chloracetyl-l-leucin $C_8H_{14}O_3NCl = (CH_3)_2CH\cdot CH_2\cdot CH(NH\cdot CO\cdot CH_2Cl)\cdot CO_2H$ *(S. 443)*. *B.* {Aus l-Leucin ... (E. FISCHER, STEINGRÖVER, *A.* **365**, 167}; ABDERHALDEN, WEBER, *B.* **43**, 2431). — F: 139—140° (korr.). $[\alpha]_D^{20}$: —13,1° (in Alkohol; p = 6).

Chloracetyl-l-leucyl-d-alanin $C_{11}H_{19}O_4N_2Cl = (CH_3)_2CH\cdot CH_2\cdot CH(NH\cdot CO\cdot CH_2Cl)\cdot CO\cdot NH\cdot CH(CH_3)\cdot CO_2H$. *B.* Aus [l-Leucyl]-d-alanin und Chloracetylchlorid in alkal. Lösung (ABDERHALDEN, FODOR, *H.* **81**, 18). — Krystalle (aus Essigester + Petroläther). Sintert bei 130°, F: 136—137°. $[\alpha]_D^{20}$: —41,52° (in Alkohol; p = 5). Sehr leicht löslich in Alkohol und heißem Wasser, schwer in kaltem, leicht in heißem Essigester, sehr wenig in Äther, unlöslich in Petroläther.

[d-α-Brom-propionyl]-l-leucyl-glycin $C_{11}H_{19}O_4N_2Br = (CH_3)_2CH\cdot CH_2\cdot CH(NH\cdot CO\cdot CHBr\cdot CH_3)\cdot CO\cdot NH\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Aus [l-Leucyl]-glycin und d-α-Brom-propionylchlorid in alkal. Lösung (ABDERHALDEN, FODOR, *H.* **81**, 26). — Nadeln (aus Alkohol). F: 154—155°.

$[\alpha]_D^{20}$: —24,84° (in absol. Alkohol; p = 5). Schwer löslich in Äther, schwer in kaltem, leicht in heißem Essigester, sehr leicht in Alkohol, schwer in kaltem, sehr leicht in heißem Wasser, unlöslich in Petroläther.

In starker Salzsäure linksdrehende α-Ureido-isocapronsäure, Carbaminyl-l-leucin $C_7H_{14}O_3N_2$ = $(CH_3)_2CH\cdot CH_2\cdot CH(NH\cdot CO\cdot NH_2)\cdot CO_2H$ *(S. 443)*. *B.* {Aus l-Leucin und Harnstoff ... (LIPPICH, *B.* **41**, 2979}; *H.* **90**, 125; WEILAND, *Bio. Z.* **38**, 388). Aus l-Leucin und KCNO in Wasser (DAKIN, *Am.* **44**, 53; vgl. L., *B.* **41**, 2982). — Nadeln (aus Wasser). Schmilzt im offenen Capillarrohr bei 205—206° (Zers.) (D.) bezw. 202° (Zers.) (W.), im geschlossenen Capillarrohr bei 188° (L.). $[\alpha]_D^{20}$: +1,9° (in 1 n-Natronlauge; c = 3); die Drehung verändert sich beim Aufbewahren der Lösung nicht (D.). Wird aus der wäßr. Lösung durch Äther langsam extrahiert (W.). — Liefert bei der Oxydation mit $KMnO_4$ Harnstoff (L., *H.* **90**, 469). Gibt mit siedender 10%iger Salzsäure linksdrehendes 5-Isobutyl-hydantoin (D.). Wird beim Kochen mit 33%iger Schwefelsäure oder 28%iger Kalilauge zum Teil unter Bildung von CO_2 gespalten (L., *H.* **90**, 457, 474). — Verhalten bei der Aminostickstoff-Bestimmung nach VAN SLYKE: ROHDE, *J. biol. Chem.* **36**, 471.

Glycyl-l-leucin $C_8H_{16}O_3N_2$ = $(CH_3)_2CH\cdot CH_2\cdot CH(CO_2H)\cdot NH\cdot CO\cdot CH_2\cdot NH_2$ *(S. 444)*. *B.* {Aus Chloracetyl-l-leucin ... (E. FISCHER, STEINGRÖVER, *A.* **365**, 169}; ABDERHALDEN, WEBER, *B.* **43**, 2431; A., FODOR, *H.* **81**, 21). — F: 256° (korr.) (Zers.); $[\alpha]_D^{20}$: —31° (in 10%iger Salzsäure; p = 3) (A., W.); $[\alpha]_D^{20}$: —35,23° (in Wasser; p = 3) (A., F.). — Die wäßr. Lösung wirkt hydrolytisch auf Buttersäureäthylester und Olivenöl (FALK, NELSON, *Am. Soc.* **34**, 838). Verlauf der Hydrolyse durch Hefemacerationssaft: A., Fo., *C.* **1917** I, 311. — Über ein Kupfersalz vgl. KOBER, SUGIURA, *J. biol. Chem.* **13**, 8.

[d-α-Brom-propionyl]-glycyl-l-leucin $C_{11}H_{19}O_4N_2Br$ = $(CH_3)_2CH\cdot CH_2\cdot CH(CO_2H)\cdot NH\cdot CO\cdot CH_2\cdot NH\cdot CO\cdot CHBr\cdot CH_3$. *B.* Aus Glycyl-l-leucin und d-α-Brom-propionylchlorid in alkal. Lösung (ABDERHALDEN, FODOR, *H.* **81**, 22). — Nadeln oder Prismen (aus Essigester), Prismen (aus absol. Alkohol). F: 152°. $[\alpha]_D^{20}$: +14,71° (in absol. Alkohol; p = 8). Sehr leicht löslich in Alkohol, leicht in heißem Essigester, ziemlich leicht in Wasser, schwer in Äther, unlöslich in Petroläther.

d-Alanyl-glycyl-l-leucin $C_{11}H_{21}O_4N_3$ = $(CH_3)_2CH\cdot CH_2\cdot CH(CO_2H)\cdot NH\cdot CO\cdot CH_2\cdot NH\cdot CO\cdot CH(CH_3)\cdot NH_2$. *B.* Aus [d-α-Brom-propionyl]-glycyl-l-leucin und Ammoniak (ABDERHALDEN, FODOR, *H.* **81**, 24). — Nadeln (aus Wasser). F: 243° (Zers.). $[\alpha]_D^{20}$: —11,20° (in Wasser; p = 2). Sehr leicht löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol. — Über Spaltung durch Hefemacerationssaft und Organpreßsäfte vgl. A., F., *H.* **81**, 40. — Kupfersalz. Blau, amorph. Löslich in Wasser mit blauer Farbe, schwer löslich in Alkohol.

l-Leucyl-glycyl-l-leucin $C_{14}H_{27}O_4N_3$ = $(CH_3)_2CH\cdot CH_2\cdot CH(NH_2)\cdot CO\cdot NH\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH\cdot CH(CO_2H)\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)_2$ *(S. 445)*. *B.* {Aus [d-α-Brom-isocapronyl]-glycyl-l-leucin ..... (E. FISCHER, STEINGRÖVER, *A.* **365**, 176}; ABDERHALDEN, WEBER, *B.* **43**, 2433). — Schmilzt unter Zersetzung bei 256—266° (korr.). $[\alpha]_D^{20}$: +6,0° (in 10%iger Salzsäure; p = 3,5).

Chloracetyl-l-leucyl-glycyl-l-leucin $C_{16}H_{28}O_5N_3Cl$ = $(CH_3)_2CH\cdot CH_2\cdot CH(NH\cdot CO\cdot CH_2Cl)\cdot CO\cdot NH\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH\cdot CH(CO_2H)\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Aus l-Leucyl-glycyl-l-leucin und Chloracetylchlorid in alkal. Lösung (ABDERHALDEN, WEBER, *B.* **43**, 2433). — Sehr hygroskopische Nadeln. Erweicht von 70° an, besitzt keinen scharfen Schmelzpunkt. $[\alpha]_D^{20}$: —9,1° (in absol. Alkohol; p = 4,5). Sehr leicht löslich in Alkohol, Essigester, Chloroform, schwerer in Äther.

Glycyl-l-leucyl-glycyl-l-leucin $C_{16}H_{30}O_5N_4$ = $(CH_3)_2CH\cdot CH_2\cdot CH(NH\cdot CO\cdot CH_2\cdot NH_2)\cdot CO\cdot NH\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH\cdot CH(CO_2H)\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Aus Chloracetyl-l-leucyl-glycyl-l-leucin und 25%igem Ammoniak bei 37° (ABDERHALDEN, WEBER, *B.* **43**, 2434). — Körniges Pulver (aus alkoh. Ammoniak). Färbt sich gegen 240° braun. F: 256—257° (korr.). $[\alpha]_D^{20}$: —51,0° (in 10%iger Salzsäure; p = 2). — Zeigt starke Biuretreaktion.

l-Leucyl-glycyl-l-leucyl-glycyl-l-leucin $C_{22}H_{41}O_6N_5$ = $(CH_3)_2CH\cdot CH_2\cdot CH(NH_2)\cdot CO\cdot NH\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH\cdot CH[CH_2\cdot CH(CH_3)_2]\cdot CO\cdot NH\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH\cdot CH(CO_2H)\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Durch Einw. von 25%igem Ammoniak auf das aus Glycyl-l-leucyl-glycyl-l-leucin und d-α-Brom-isocapronsäurechlorid in alkal. Lösung entstehende Kondensationsprodukt (ABDERHALDEN, WEBER, *B.* **43**, 2435). — Krystallpulver. Wird gegen 210° braun und schmilzt zwischen 256° und 266° (korr.) unter Zersetzung. $[\alpha]_D^{20}$: —14,5° (in 10%iger Salzsäure; p = 3).

[d-α-Brom-isocapronyl]-triglycyl-l-leucyl-pentaglycylglycin $C_{30}H_{49}O_{12}N_{10}Br$ = $(CH_3)_2CH\cdot CH_2\cdot CHBr\cdot CO\cdot [NH\cdot CH_2\cdot CO]_3\cdot NH\cdot CH[CH_2\cdot CH(CH_3)_2]\cdot CO\cdot [NH\cdot CH_2\cdot CO]_5\cdot NH\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Aus [l-Leucyl]-pentaglycylglycin (S. 519) und [d-α-Brom-isocapronyl]-diglycylglycylchlorid in alkal. Lösung (ABDERHALDEN, FODOR, *B.* **49**, 572). — Mikrokrystallinisch (aus Wasser). Zersetzt sich bei 230—235°. $[\alpha]_D^{20}$: +7,34° (in 0,1 n-Natronlauge; p = 5). Ziemlich leicht löslich in siedendem Wasser, sehr wenig in Alkohol; sehr leicht löslich in Alkalien und Ammoniak.

l-Leucyl-triglycyl-l-leucyl-pentaglycylglycin $C_{30}H_{51}O_{12}N_{11}$ = $(CH_3)_2CH\cdot CH_2\cdot CH(NH_2)\cdot CO\cdot[NH\cdot CH_2\cdot CO]_3\cdot NH\cdot CH[CH_2\cdot CH(CH_3)_2]\cdot CO\cdot[NH\cdot CH_2\cdot CO]_5\cdot NH\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Aus [d-α-Brom-isocapronyl]-triglycyl-l-leucyl-pentaglycylglycin und flüssigem Ammoniak bei gewöhnlicher Temperatur (ABDERHALDEN, FODOR, *B.* **49**, 573). — Lockeres Pulver. $[\alpha]_D^{20}$: —6,0° (in 0,1 n-Natronlauge; p = 1). Löslich in 20 Tln. heißem Wasser; leicht löslich in verd. Alkalien; wird aus der wäßr. Lösung durch Ammoniumsulfat ausgesalzen. — Gibt eine rotviolette Biuretreaktion.

[d-α-Brom-isocapronyl]-triglycyl-l-leucyl-triglycyl-l-leucyl-pentaglycylglycin $C_{42}H_{69}O_{16}N_{14}Br$ = $(CH_3)_2CH\cdot CH_2\cdot CHBr\cdot CO\cdot[NH\cdot CH_2\cdot CO]_3\cdot NH\cdot CH[CH_2\cdot CH(CH_3)_2]\cdot CO\cdot[NH\cdot CH_2\cdot CO]_3\cdot NH\cdot CH[CH_2\cdot CH(CH_3)_2]\cdot CO\cdot[NH\cdot CH_2\cdot CO]_5\cdot NH\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Aus l-Leucyl-triglycyl-l-leucyl-pentaglycylglycin und [d-α-Brom-isocapronyl]-diglycylglycylchlorid in alkal. Lösung (ABDERHALDEN, FODOR, *B.* **49**, 574). — Blättchenartige Gebilde (aus Wasser). Färbt sich bei 200° braun und zersetzt sich bei 210—230°. $[\alpha]_D^{20}$: —4° (in 0,1 n-Natronlauge; p = 4). Löslich in ca. 250 Tln. siedendem Wasser.

l-Leucyl-triglycyl-l-leucyl-triglycyl-l-leucyl-pentaglycylglycin $C_{42}H_{71}O_{16}N_{15}$ = $(CH_3)_2CH\cdot CH_2\cdot CH(NH_2)\cdot CO\cdot[NH\cdot CH_2\cdot CO]_3\cdot NH\cdot CH[CH_2\cdot CH(CH_3)_2]\cdot CO\cdot[NH\cdot CH_2\cdot CO]_3\cdot NH\cdot CH[CH_2\cdot CH(CH_3)_2]\cdot CO\cdot[NH\cdot CH_2\cdot CO]_5\cdot NH\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Aus [d-α-Brom-isocapronyl]-triglycyl-l-leucyl-triglycyl-l-leucyl-pentaglycylglycin und flüssigem Ammoniak bei 18° (ABDERHALDEN, FODOR, *B.* **49**, 575). — Lockeres Pulver. $[\alpha]_D^{20}$: —9,63° (in 0,1 n-Natronlauge; p = 1). Löslich in ca. 20 Tln. heißem Wasser. Wird aus der kalten wäßrigen Lösung durch Ammoniumsulfat ausgesalzen. — Gibt eine violettrote Biuretreaktion.

[d-α-Brom-isocapronyl]-triglycyl-l-leucyl-triglycyl-l-leucyl-triglycyl-l-leucyl-pentaglycylglycin $C_{54}H_{89}O_{20}N_{18}Br$ = $(CH_3)_2CH\cdot CH_2\cdot CHBr\cdot CO\cdot[NH\cdot CH_2\cdot CO]_3\cdot NH\cdot CH[CH_2\cdot CH(CH_3)_2]\cdot CO\cdot[NH\cdot CH_2\cdot CO]_3\cdot NH\cdot CH[CH_2\cdot CH(CH_3)_2]\cdot CO\cdot[NH\cdot CH_2\cdot CO]_3\cdot NH\cdot CH[CH_2\cdot CH(CH_3)_2]\cdot CO\cdot[NH\cdot CH_2\cdot CO]_5\cdot NH\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Aus l-Leucyl-triglycyl-l-leucyl-triglycyl-l-leucyl-pentaglycylglycin und [d-α-Brom-isocapronyl]-diglycylglycylchlorid in alkal. Lösung (ABDERHALDEN, FODOR, *B.* **49**, 576). — Blättchenförmige Gebilde (aus Wasser). Zersetzt sich bei 270—275°. $[\alpha]_D^{20}$: —8° (in 0,1 n-Natronlauge; p = 2,5). Die trockne Substanz löst sich sehr schwer in siedendem Wasser, scheidet sich aber erst bei starkem Einengen wieder aus.

l-Leucyl-triglycyl-l-leucyl-triglycyl-l-leucyl-triglycyl-l-leucyl-pentaglycylglycin $C_{54}H_{91}O_{20}N_{19}$ = $(CH_3)_2CH\cdot CH_2\cdot CH(NH_2)\cdot CO\cdot[NH\cdot CH_2\cdot CO]_3\cdot NH\cdot CH[CH_2\cdot CH(CH_3)_2]\cdot CO\cdot[NH\cdot CH_2\cdot CO]_3\cdot NH\cdot CH[CH_2\cdot CH(CH_3)_2]\cdot CO\cdot[NH\cdot CH_2\cdot CO]_3\cdot NH\cdot CH[CH_2\cdot CH(CH_3)_2]\cdot CO\cdot[NH\cdot CH_2\cdot CO]_5\cdot NH\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Aus [d-α-Brom-isocapronyl]-triglycyl-l-leucyl-triglycyl-l-leucyl-triglycyl-l-leucyl-pentaglycylglycin und flüssigem Ammoniak bei Zimmertemperatur (ABDERHALDEN, FODOR, *B.* **49**, 577). — Krystallinisch. $[\alpha]_D^{20}$: —8,42° (in 0,1 n-Natronlauge; p = 1).

Glycyl-l-leucyl-d-alanin $C_{11}H_{21}O_4N_3$ = $(CH_3)_2CH\cdot CH_2\cdot CH(NH\cdot CO\cdot CH_2\cdot NH_2)\cdot CO\cdot NH\cdot CH(CH_3)\cdot CO_2H$. *B.* Aus Chloracetyl-l-leucyl-d-alanin (S. 519) und 25%igem Ammoniak bei gewöhnlicher Temperatur (ABDERHALDEN, FODOR, *H.* **81**, 20). — Nadeln (aus Wasser). F: 235—236° (Zers.). $[\alpha]_D^{20}$: —59,04° (in Wasser; p = 2,5). Sehr leicht löslich in Wasser, unlöslich in absol. Alkohol. — Über Spaltung durch Hefemacerationssaft und Organpreßsäfte vgl. A., F., *H.* **81**, 35. — Kupfersalz. Löslich in Wasser mit rotvioletter Farbe, ziemlich löslich in absolutem, leichter in verdünntem Alkohol.

d-Alanyl-l-leucin $C_9H_{18}O_3N_2$ = $(CH_3)_2CH\cdot CH_2\cdot CH(CO_2H)\cdot NH\cdot CO\cdot CH(NH_2)\cdot CH_3$ *(S. 445)*. Verlauf der Spaltung durch Hefemacerationssaft: ABDERHALDEN, FODOR, *C.* **1917** I, 311.

Chloracetyl-d-alanyl-l-leucin $C_{11}H_{19}O_4N_2Cl$ = $(CH_3)_2CH\cdot CH_2\cdot CH(CO_2H)\cdot NH\cdot CO\cdot CH(CH_3)\cdot NH\cdot CO\cdot CH_2Cl$. *B.* Aus d-Alanyl-l-leucin und Chloracetylchlorid in alkal. Lösung (ABDERHALDEN, FODOR, *H.* **81**, 14). — Krystalle (aus Essigester). F: 175°. $[\alpha]_D^{20}$: —51,58° (in absol. Alkohol; p = 6,5). Unlöslich in Petroläther, schwer löslich in kaltem Wasser, kaltem Essigester, ziemlich schwer in Äther, leicht in heißem Essigester, sehr leicht in Alkohol und heißem Wasser.

Glycyl-d-alanyl-l-leucin $C_{11}H_{21}O_4N_3$ = $(CH_3)_2CH\cdot CH_2\cdot CH(CO_2H)\cdot NH\cdot CO\cdot CH(CH_3)\cdot NH\cdot CO\cdot CH_2\cdot NH_2$. *B.* Aus Chloracetyl-d-alanyl-l-leucin und 25%igem Ammoniak bei gewöhnlicher Temperatur (ABDERHALDEN, FODOR, *H.* **81**, 15). — Nadeln (aus Wasser). F: 239—240° (Zers.). $[\alpha]_D^{20}$: —89,85° (in Wasser; p = 3). Unlöslich in Alkohol, ziemlich leicht löslich in kaltem, sehr leicht in heißem Wasser mit schwach saurer Reaktion. — Über Spaltung durch Hefemacerationssaft und Organpreßsäfte vgl. A., F., *H.* **81**, 38. — $4C_{11}H_{21}O_4N_3 + 3CuO + 6H_2O$. Hellblau, amorph. Ziemlich schwer löslich in absolutem, leicht in verdünntem Alkohol.

d-Alanyl-l-leucyl-glycin $C_{11}H_{21}O_4N_3$ = $(CH_3)_2CH\cdot CH_2\cdot CH[NH\cdot CO\cdot CH(CH_3)\cdot NH_2]\cdot CO\cdot NH\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Aus [d-α-Brom-propionyl]-l-leucyl-glycin und Ammoniak (ABDER-

HALDEN, FODOR, *H.* 81, 28). — Nadeln (aus Wasser). F: 246—247° (Zers.). $[\alpha]_D^{20}$: —30,43° (in Wasser; p = 2). Sehr leicht löslich in Wasser, unlöslich in absol. Alkohol. — Über Spaltung durch Hefemacerationssaft und Organpreßsäfte vgl. A., F., *H.* 81, 42. — Kupfersalz. Graublau, amorph. Löslich in Wasser mit violettroter Farbe. Schwer löslich in absolutem, leichter in verdünntem Alkohol.

b) ***In wäßr. Lösung rechtsdrehende α-Amino-isocapronsäure, d-Leucin*** $C_6H_{13}O_2N = (CH_3)_2CH\cdot CH_2\cdot CH(NH_2)\cdot CO_2H$ *(S. 446)*. $[\alpha]_D^{15}$: —17,3° (in 20%iger Salzsäure; p = 5) (SCHULZE, BOSSHARD, *H.* 10, 141). — Chemotaktische Wirkung auf Bakterien: H. PRINGSHEIM, E. G. PRINGSHEIM, *H.* 97, 183. — $[C_6H_{13}O_2N + HBr + Br]_x$. *B.* Man versetzt eine mit Eis-Kochsalz-Gemisch gekühlte Lösung von d-Leucin in 48%iger Bromwasserstoffsäure mit Brom (E. FISCHER, v. MECHEL, *B.* 49, 1365). Gelbrote Nadeln. Riecht nach Brom. Entwickelt beim Aufbewahren im Vakuum HBr.

d-Leucinamid $C_6H_{14}ON_2 = (CH_3)_2CH\cdot CH_2\cdot CH(NH_2)\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Bei der Spaltung von dl-Leucinamid durch Pankreatin (BERGELL, v. WÜLFING, *H.* 64, 365) oder durch Organpreßsäfte (BE., BRUGSCH, *H.* 67, 99) bleibt d-Leucinamid zurück. — Ist in Form der β-Naphthalinsulfoverbindung $C_{16}H_{20}O_3N_2S$ isoliert.

β-Naphthalinsulfonsäurederivat des d-Leucinamids $C_{16}H_{20}O_3N_2S = C_6H_{13}ON_2\cdot SO_2\cdot C_{10}H_7$. Krystalle (aus absol. Alkohol). F: 204—205°. α_D: +2,4° (in wäßrig-alkoholischer Natronlauge; c = 2) (B., W.).

[d-Leucyl]-glycin $C_8H_{16}O_3N_2 = (CH_3)_2CH\cdot CH_2\cdot CH(NH_2)\cdot CO\cdot NH\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Durch asymmetrische Spaltung von dl-Leucyl-glycin mit Hefepreßsaft (ABDERHALDEN, GEDDERT, *H.* 74, 404). Weitere Reaktionen, bei denen d-Leucyl-glycin durch asymm. Spaltung von dl-Leucyl-glycin entsteht, s. u. bei diesem. — Krystalle (aus Wasser). $[\alpha]_D^{20}$: —88,15° (in Wasser; p = 10).

Glycyl-d-leucin $C_8H_{16}O_3N_2 = (CH_3)_2CH\cdot CH_2\cdot CH(CO_2H)\cdot NH\cdot CO\cdot CH_2\cdot NH_2$. *B.* Durch asymmetrische Spaltung von Glycyl-dl-leucin mit Hefepreßsaft (ABDERHALDEN, GEDDERT, *H.* 74, 407). — Krystalle (aus Wasser). $[\alpha]_D^{20}$: +37,62° (in Wasser; p = 4).

d-Leucyl-d-leucin $C_{12}H_{24}O_3N_2 = (CH_3)_2CH\cdot CH_2\cdot CH(NH_2)\cdot CO\cdot NH\cdot CH(CO_2H)\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)_2$ *(S. 447)*. Über ein Kupfersalz vgl. KOBER, SUGIURA, *J. biol. Chem.* 13, 8.

c) ***Inakt. α-Amino-isocapronsäure, dl-Leucin*** $C_6H_{13}O_2N = (CH_3)_2CH\cdot CH_2\cdot CH(NH_2)\cdot CO_2H$ *(S. 447)*. Zur Darstellung aus Isovaleraldehyd, NH_3 und HCN vgl. ABDERHALDEN, WYBERT, *B.* 49, 2455. — 1 l Wasser von 23,7° löst 9,57 g (SCHRYVER, *Pr. Roy. Soc.* [B] 83 [1911], 122); bei 20° lösen 10 cm³ Wasser 0,09 g, 10 cm³ 0,1 n-Salzsäure 0,22 g, 10 cm³ 0,1 n-Natronlauge 0,23 g (PFEIFFER, WÜRGLER, *H.* 97, 143). Beeinflussung der Löslichkeit durch Salze: SCH.; PF., WITTKA, *B.* 48, 1043; PF., WÜ. Beim Erhitzen von dl-Leucin mit Glycerin auf 170° entsteht 3.6-Dioxo-2.5-diisobutyl-piperazin (MAILLARD, *C. r.* 153, 1080; *A. ch.* [9] 3, 83; GRAZIANI, *R. A. L.* [5] 24 I, 936); beim Erhitzen mit Diphenylmethan auf 245° entsteht Isoamylamin-carbonat (G.). dl-Leucin liefert mit 2 Mol p-Toluolsulfonchloramid-natrium Isovaleronitril und wenig Isovaleraldehyd (DAKIN, *Biochem. J.* 10, 321). Wird durch 4½ Mol Dimethylsulfat und 4½ Mol wäßr. Kalilauge größtenteils zur Ammoniumbase des α-Dimethylamino-isocapronsäure-methylbetains (S. 523) methyliert; bei gleichen Mengenverhältnissen liefert Diäthylsulfat nur geringe Mengen α-Äthylamino-isocapronsäure(?) (NOVÁK, *B.* 45, 843). Reaktion mit wäßr. Formaldehydlösung: GALEOTTI, *Bio. Z.* 53, 485. — $[C_6H_{13}O_2N + HBr + Br]_x$. Zersetzlich (E. FISCHER, v. MECHEL, *B.* 49, 1365). — Pikrolonat $C_6H_{13}O_2N + C_{10}H_8O_5N_4$. Erweicht bei 130°, schmilzt gegen 150° unter Zersetzung (ABDERHALDEN, WEIL, *H.* 78, 155); zersetzt sich sofort beim Eintauchen in ein auf 150° erwärmtes Bad (LEVENE, VAN SLYKE, *J. biol. Chem.* 12, 134).

dl-Leucinamid $C_6H_{14}ON_2 = (CH_3)_2CH\cdot CH_2\cdot CH(NH_2)\cdot CO\cdot NH_2$ *(S. 448)*. *B.* Aus α-Brom-isocapronsäureamid und 10%igem alkoh. Ammoniak bei 105° (BERGELL, v. WÜLFING, *H.* 64, 361). — Wird durch Pankreatin und durch verschiedene Organpreßsäfte unter Bildung von d-Leucinamid und l-Leucin asymmetrisch gespalten (BE., v. W.; BE., BRUGSCH, *H.* 67, 99). — Kupfersalz. Rote Prismen. F: 222—223° (korr.) (BE., BR., *H.* 67, 103). — $C_6H_{14}ON_2 + HBr$. Spieße (aus Alkohol). F: 205° (korr.) (BE., v. W.). Sehr leicht löslich in Wasser, leicht in heißem Alkohol, schwer in Äther.

dl-Leucyl-glucosamin $C_{12}H_{24}O_6N_2 = (CH_3)_2CH\cdot CH_2\cdot CH(NH_2)\cdot CO\cdot NH\cdot CH(CHO)\cdot [CH(OH)]_3\cdot CH_2\cdot OH$. Über ein Anhydrid vgl. S. 459.

dl-Leucyl-glycin $C_8H_{16}O_3N_2 = (CH_3)_2CH\cdot CH_2\cdot CH(NH_2)\cdot CO\cdot NH\cdot CH_2\cdot CO_2H$ *(S. 448)*. Verbrennungswärme bei konstantem Volumen: 24,367 kJoule/g (gewogen im Vakuum)

(WREDE, *Ph. Ch.* 75, 93). — Wird durch Hefepreßsaft in l-Leucin, Glykokoll und d-Leucylglycin gespalten (ABDERHALDEN, GEDDERT, *H.* 74, 404; vgl. ABDERHALDEN, CAEMMERER, PINCUSSOHN, *H.* 59, 293). Spaltung durch Hefemacerationssaft: ABDERHALDEN, FROEHLICH, FUCHS, *H.* 86, 468. Asymmetrische Spaltung durch wäßr. Leberextrakte: ABDERHALDEN, TERUUCHI, *H.* 47, 466; vgl. a. CLEMENTI, *R. A. L.* [5] **24** I, 976; **25** I, 183. Spaltung durch ein im Speichel vorkommendes Ferment: KOELKER, *H.* 76, 31. — Zur Zusammensetzung des Kupfersalzes vgl. KOBER, SUGIURA, *J. biol. Chem.* 13, 7.

dl-Leucyl-glycinäthylester $C_{10}H_{20}O_3N_2$ = $(CH_3)_2CH\cdot CH_2\cdot CH(NH_2)\cdot CO\cdot NH\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus dl-Leucyl-glycin und alkoh. Salzsäure (BORNWATER, *R.* 36, 253). — Das Hydrochlorid gibt mit Oxalylchlorid in Benzol Oxalyl-bis-[dl-leucylglycinäthylester] (S. 524).

dl-Leucyl-glycylglycin $C_{10}H_{19}O_4N_3$ = $(CH_3)_2CH\cdot CH_2\cdot CH(NH_2)\cdot CO\cdot NH\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH\cdot CH_2\cdot CO_2H$ *(S. 448)*. Wird aus $3^0/_0$iger wäßriger Lösung durch Alkohol nicht gefällt (LEVITES, *C.* 1911 I, 742). — Über ein Kupfersalz vgl. KOBER, SUGIURA, *J. biol. Chem.* 13, 9.

dl-Leucyl-diglycylglycin $C_{12}H_{22}O_5N_4$ = $(CH_3)_2CH\cdot CH_2\cdot CH(NH_2)\cdot CO\cdot [NH\cdot CH_2\cdot CO]_2\cdot NH\cdot CH_2\cdot CO_2H$ *(S. 449)*. Über ein Kupfersalz vgl. KOBER, SUGIURA, *J. biol. Chem.* 13, 10.

dl-Leucyl-glycyl-[dl-α-amino-n-capronsäure] $C_{14}H_{27}O_4N_3$ = $(CH_3)_2CH\cdot CH_2\cdot CH(NH_2)\cdot CO\cdot NH\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH\cdot CH(CO_2H)\cdot [CH_2]_3\cdot CH_3$. *B.* Aus inakt. [α-Brom-isocapronyl]-glycyl-[α-amino-n-capronsäure] (S. 516) und $25^0/_0$igem Ammoniak bei 37° (ABDERHALDEN, FROEHLICH, FUCHS, *H.* 86, 467). — Krystallinisch. Sintert bei 220°, schmilzt von 230° an, zersetzt sich bei 250°. Sehr wenig löslich in siedendem Wasser.

dl-Leucinnitril, α-Amino-isocapronsäurenitril $C_6H_{12}N_2$ = $(CH_3)_2CH\cdot CH_2\cdot CH(NH_2)\cdot CN$. *B.* Aus Isovaleraldehyd, NH_4Cl und KCN in wäßr. Lösung, neben α.α'-Imino-diisocapronsäuredinitril (SNESSAREW, Ж. 46, 210; *J. pr.* [2] 89, 365). — Hellgelbe dicke Flüssigkeit. — Geht beim Aufbewahren in α.α'-Imino-diisocapronsäuredinitril und eine stereoisomere (?) ölige Verbindung $C_{12}H_{21}N_3$ über.

Hydroxymethylat der α-Dimethylamino-isocapronsäure, Ammoniumbase des α-Dimethylamino-isocapronsäure-methylbetains $C_9H_{21}O_3N$ = $(CH_3)_2CH\cdot CH_2\cdot CH(CO_2H)\cdot N(CH_3)_3\cdot OH$. *B.* Aus dl-Leucin und Dimethylsulfat in alkal. Lösung (NOVÁK, *B.* 45, 844). — $C_9H_{20}O_2N\cdot Cl + AuCl_3$. Goldgelbe Blättchen (aus $50^0/_0$igem Alkohol). F: 164° bis 165° (korr.). Schwer löslich in heißem, fast unlöslich in kaltem Wasser. — $2C_9H_{20}O_2N\cdot Cl + PtCl_4 + 2H_2O$. Orangefarbene Blättchen (aus Wasser). Wird bei 105° wasserfrei und schmilzt dann bei 217—218° (Zers.). Schwer löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol.

Hydroxymethylat des [α-Dimethylamino-isocapronyl]-glycins, „Trimethyl-dl-leucyl-glycin" $C_{11}H_{24}O_4N_2$ = $(CH_3)_2CH\cdot CH_2\cdot CH[N(CH_3)_3\cdot OH]\cdot CO\cdot NH\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Durch Behandlung von dl-Leucyl-glycin mit Methyljodid und KOH in wäßr. Methanol (ABDERHALDEN, KAUTZSCH, *H.* 72, 45). — $C_{11}H_{23}O_3N_2\cdot Cl + AuCl_3$. Orangegelbe Prismen (aus Wasser). F: ca. 170—172°; zersetzt sich oberhalb 180°. — $2C_{11}H_{23}O_3N_2\cdot Cl + PtCl_4$. Orangerote Prismen oder Tafeln (aus Wasser). Ziemlich schwer löslich in kaltem, sehr wenig in heißem Wasser. — Pikrat. F: 228—229° (korr.).

Inakt. α-Äthylamino-isocapronsäure, Äthyl-dl-leucin (?) $C_8H_{17}O_2N$ = $(CH_3)_2CH\cdot CH_2\cdot CH(NH\cdot C_2H_5)\cdot CO_2H$ (?). *B.* Bei der Einw. von Diäthylsulfat und Kalilauge auf dl-Leucin (NOVÁK, *B.* 45, 844). — $Cu(C_8H_{16}O_2N)_2$. Krystalle (aus $80^0/_0$igem Alkohol).

Formyl-dl-leucin $C_7H_{13}O_3N$ = $(CH_3)_2CH\cdot CH_2\cdot CH(NH\cdot CHO)\cdot CO_2H$ *(S. 451)*. Verbrennungswärme bei konstantem Volumen: 24,134 kJoule/g (im Vakuum gewogen) (WREDE, *Ph. Ch.* 75, 93).

Chloracetyl-dl-leucinamid $C_8H_{15}O_2N_2Cl$ = $(CH_3)_2CH\cdot CH_2\cdot CH(CO\cdot NH_2)\cdot NH\cdot CO\cdot CH_2Cl$. *B.* Aus Leucinamid und Chloracetylchlorid in alkal. Lösung bei 0° (BERGELL, v. WÜLFING, *H.* 65, 491). — Blättchen (aus verd. Alkohol). F: 157° (korr.). Ziemlich schwer löslich in kaltem, leicht in heißem Wasser und in Alkohol, schwer in Äther.

[α-Brom-propionyl]-dl-leucinamid $C_9H_{17}O_2N_2Br$ = $(CH_3)_2CH\cdot CH_2\cdot CH(CO\cdot NH_2)\cdot NH\cdot CO\cdot CHBr\cdot CH_3$. *B.* Aus α-Brom-propionylbromid und Leucinamid in alkal. Lösung unter Kühlung (BERGELL, v. WÜLFING, *H.* 65, 493). — Nadeln (aus Alkohol). F: 150—151° (korr.). Schwer löslich in kaltem, leichter in heißem Wasser, ziemlich schwer in kaltem Alkohol, schwer in Äther.

[α-Brom-pelargonyl]-dl-leucin $C_{15}H_{28}O_3NBr$ = $(CH_3)_2CH\cdot CH_2\cdot CH(CO_2H)\cdot NH\cdot CO\cdot CHBr\cdot [CH_2]_6\cdot CH_3$. *B.* Aus dl-Leucin und α-Brom-pelargonsäurechlorid in alkal. Lösung (HOPWOOD, WEIZMANN, *Soc.* 99, 1582). — Tafeln und Nadeln (aus Benzol). F: 130—132,5°. Schwer löslich in heißem, fast unlöslich in kaltem Wasser, leicht löslich in Alkohol, Äther, heißem Benzol.

[α-Brom-lauryl]-dl-leucin $C_{18}H_{34}O_3NBr$ = $(CH_3)_2CH\cdot CH_2\cdot CH(CO_2H)\cdot NH\cdot CO\cdot CHBr\cdot [CH_2]_9\cdot CH_3$. *B.* Aus α-Brom-laurinsäurechlorid und dl-Leucin in alkal. Lösung (Hopwood, Weizmann, *Soc.* **99**, 574). — Tafeln (aus verd. Alkohol oder Benzol). F: 128—131°. Schwer löslich in Wasser, leicht in absol. Alkohol, Aceton, Benzol.

Oxalyl-bis-[dl-leucylglycinäthylester] $C_{22}H_{38}O_8N_4$ = $[(CH_3)_2CH\cdot CH_2\cdot CH(CO\cdot NH\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5)\cdot NH\cdot CO—]_2$. *B.* Aus 2 Mol salzsaurem dl-Leucyl-glycinäthylester und 1 Mol Oxalylchlorid in siedendem Benzol (Bornwater, *R.* **36**, 253). — Voluminöse Masse (aus Alkohol durch Wasser). F: 151°. Leicht löslich in absol. Alkohol. — Wird durch Kalilauge unter Bildung von Oxalsäure verseift.

Inakt. α-Ureido-isocapronsäure, Carbaminyl-dl-leucin $C_7H_{14}O_3N_2$ = $(CH_3)_2CH\cdot CH_2\cdot CH(NH\cdot CO\cdot NH_2)\cdot CO_2H$ *(S. 452)*.

B. Aus dl-Leucin und KCNO in Wasser (Dakin, *Am.* **44**, 54). Aus dl-Leucin beim Kochen mit wäßr. Harnstofflösung (Weiland, *Bio. Z.* **38**, 389 Anm. 3). — Platten (aus Wasser). F: 206—208° (D.), 189—190° (W.)[1]). — Geht beim Kochen mit 10%iger Salzsäure in dl-5-Isobutyl-hydantoin über.

Inakt. Imino-essigsäure-α-isocapronsäure, Carboxymethyl-dl-leucin, dl-Leucin-N-essigsäure $C_8H_{15}O_4N$ = $(CH_3)_2CH\cdot CH_2\cdot CH(CO_2H)\cdot NH\cdot CH_2\cdot CO_2H$ *(S. 452)*. *B.* {Das salzsaure Salz .... (Stadnikow, Ж. **41**, 895; *C.* **1909** II, 1869}; *B.* **44**, 41).

Inakt. Imino-essigsäure-α-isocapronsäure-diäthylester, dl-Leucin-N-essigsäure-diäthylester $C_{12}H_{23}O_4N$ = $(CH_3)_2CH\cdot CH_2\cdot CH(CO_2\cdot C_2H_5)\cdot NH\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ *(S. 452)*. *B.* {Aus dl-Leucin-N-essigsäure .... (St., Ж. **41**, 897; *C.* **1909** II, 1869}; *B.* **44**, 43). — Leicht löslich in Alkohol und Äther, unlöslich in Wasser.

dl-Leucinnitril-N-essigsäureäthylester $C_{10}H_{18}O_2N_2$ = $(CH_3)_2CH\cdot CH_2\cdot CH(CN)\cdot NH\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ *(S. 452)*. *B.* {Aus salzsaurem Glycinäthylester .... (St., Ж. **41**, 894; *C.* **1909** II, 1869}; *B.* **44**, 41). — Der wäßr. Lösung des Hydrochlorids wird durch Äther das freie Nitril entzogen.

Inakt. α.α'-Imino-diisocapronsäuredinitril, inakt. α.α'-Imino-diisocapronitril $C_{12}H_{21}N_3$ = $[(CH_3)_2CH\cdot CH_2\cdot CH(CN)]_2NH$ *(S. 453)*. *B.* Neben α-Amino-isocapronsäurenitril aus Isovaleraldehyd, NH_4Cl und KCN in Wasser (Snessarew, Ж. **46**, 210; *J. pr.* [2] **89**, 365). Aus α-Amino-isocapronsäurenitril bei längerem Aufbewahren, neben einer isomeren Verbindung $C_{12}H_{21}N_3$ (Sn.). — Nadeln (aus Äther). F: 68—70°. Leicht löslich in Äther, Alkohol, Benzol. — $C_{12}H_{21}N_3 + HCl$. F: 151—153°.

Verbindung $C_{18}H_{27}O_8N$ = $(CH_3)_2CH\cdot CH_2\cdot CH(CO_2\cdot C_2H_5)\cdot NH\cdot CH:C(CO_2\cdot C_2H_5)_2$ bezw. $(CH_3)_2CH\cdot CH_2\cdot CH(CO_2\cdot C_2H_5)\cdot N:CH\cdot CH(CO_2\cdot C_2H_5)_2$. *B.* Aus der Natriumverbindung des α.γ-Dicarboxy-glutaconsäuretetraäthylesters und Leucinäthylester-hydrochlorid in siedendem Alkohol (Levy, *Soc.* **105**, 31). — Gelbes Öl. Kp_{12}: 233—234° unter geringer Zersetzung.

Glycyl-dl-leucin $C_8H_{16}O_3N_2$ = $(CH_3)_2CH\cdot CH_2\cdot CH(CO_2H)\cdot NH\cdot CO\cdot CH_2\cdot NH_2$ *(S. 453)*. Wird durch Hefepreßsaft in l-Leucin, Glycin und Glycyl-d-leucin gespalten (Abderhalden, Geddert, *H.* **74**, 407). — Über ein Kupfersalz vgl. Kober, Sugiura, *J. biol. Chem.* **13**, 8; über die Lichtabsorption seiner wäßr. Lösung vgl. K., Haw, *Am. Soc.* **38**, 464.

Glycyl-dl-leucinamid $C_8H_{17}O_2N_3$ = $(CH_3)_2CH\cdot CH_2\cdot CH(CO\cdot NH_2)\cdot NH\cdot CO\cdot CH_2\cdot NH_2$. *B.* Aus Chloracetyl-dl-leucinamid und 25%igem Ammoniak bei gewöhnlicher Temperatur (Bergell, v. Wülfing, *H.* **65**, 492). — $C_8H_{17}O_2N_3 + HCl$. Blättchen (aus Alkohol). F: 211° bis 212° (korr.). Sehr leicht löslich in Wasser, leicht in heißem, schwer in kaltem Alkohol. Die wäßr. Lösung schmeckt bitter und reagiert schwach sauer.

Chloracetyl-glycyl-dl-leucinamid $C_{10}H_{18}O_3N_3Cl$ = $(CH_3)_2CH\cdot CH_2\cdot CH(CO\cdot NH_2)\cdot NH\cdot CO\cdot CH_2\cdot NH\cdot CO\cdot CH_2Cl$. *B.* Aus Glycyl-dl-leucinamid und Chloracetylchlorid in alkal. Lösung bei 0° (Bergell, v. Wülfing, *H.* **65**, 494). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 190° bis 191° (korr.). Schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in Alkohol, schwerer in Äther.

Chloracetyl-diglycyl-dl-leucinamid $C_{12}H_{21}O_4N_4Cl$ = $(CH_3)_2CH\cdot CH_2\cdot CH(CO\cdot NH_2)\cdot NH\cdot [CO\cdot CH_2\cdot NH]_2\cdot CO\cdot CH_2Cl$. *B.* Man läßt 25%iges wäßriges Ammoniak bei 40° auf Chloracetyl-glycyl-dl-leucinamid einwirken und behandelt das Reaktionsprodukt mit Chloracetylchlorid und Natronlauge (Bergell, v. Wülfing, *H.* **65**, 494). — Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 193—194° (korr.).

Inaktives Alanylleucinamid $C_9H_{19}O_2N_3$ = $(CH_3)_2CH\cdot CH_2\cdot CH(CO\cdot NH_2)\cdot NH\cdot CO\cdot CH(CH_3)\cdot NH_2$. *B.* Aus [α-Brom-propionyl]-dl-leucinamid und wäßr. Ammoniak (Bergell, v. Wülfing, *H.* **65**, 493). — $C_9H_{19}O_2N_3 + HBr + H_2O$. Nadeln (aus Alkohol). Schmilzt gegen 80° im Krystallwasser, wird bei 110° teilweise wieder fest und schmilzt vollständig bei 140°.

---

[1]) Die Differenz in den Schmelzpunkten wird vermutlich darauf beruhen, daß beim Schmelzen Isobutylhydantoin entsteht, wie schon Pinner, Spilker (*B.* **22**, 696) beobachtet haben.

Inaktives Alanyl-leucyl-glycin $C_{11}H_{21}O_4N_3$ = $(CH_3)_2CH\cdot CH_2\cdot CH(CO\cdot NH\cdot CH_2\cdot CO_2H)\cdot NH\cdot CO\cdot CH(CH_3)\cdot NH_2$ *(S. 454)*. Über ein Kupfersalz vgl. KOBER, SUGIURA, *J. biol. Chem.* **13**, 9.

Isäthionyl-dl-leucin $C_8H_{17}O_5NS$ = $(CH_3)_2CH\cdot CH_2\cdot CH(CO_2H)\cdot NH\cdot O_2S\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot OH$. *B.* Aus Isäthionsäure und dl-Leucin bei 140° (SALKOWSKI, *H.* **101**, 8). — Schüppchen (aus verd. Alkohol). F: 260° (Zers.). Löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol. — Die wäßr. Lösung reagiert gegen Lackmus sauer. Treibt in wäßr. Lösung aus Alkalicarbonaten Kohlensäure aus. Wird von 0,1 n-Natronlauge allmählich in die Komponenten zerlegt. Beim Erhitzen mit Na_2CO_3 entstehen Na_2S, Na_2SO_3 und Na_2SO_4.

N-Nitroso-[dl-leucin-N-essigsäure-diäthylester] $C_{12}H_{22}O_5N_2$ = $(CH_3)_2CH\cdot CH_2\cdot CH(CO_2\cdot C_2H_5)\cdot N(NO)\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ *(S. 454)*. Vgl. auch STADNIKOW, *B.* **44**, 43.

N-Nitroso-[α.α'-imino-diisocapronsäuredinitril] $C_{12}H_{20}ON_4$ = $[(CH_3)_2CH\cdot CH_2\cdot CH(CN)]_2N\cdot NO$. *B.* Aus α.α'-Imino-diisocapronitril und salpetriger Säure (SNESSAREW, Ж. **46**, 212; *J. pr.* [2] **89**, 367). — Dickflüssiges, gelbes Öl; erstarrt bei sehr langem Aufbewahren krystallinisch. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Äther.

4. *Aminoderivate der 2-Methyl-butan-carbonsäure-(1)* $C_6H_{12}O_2$ = $CH_3\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)\cdot CH_2\cdot CO_2H$.

1-Amino-2-methyl-butan-carbonsäuren-(1), α-Amino-β-methyl-n-valeriansäuren, Isoleucine $C_6H_{13}O_2N$ = $CH_3\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)\cdot CH(NH_2)\cdot CO_2H$.

a) ***d-Isoleucin*** $C_6H_{13}O_2N$ = $CH_3\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)\cdot CH(NH_2)\cdot CO_2H$ *(S. 454)*. *B.* Bei der Hydrolyse des Proteins der Diphtheriebazillen (TAMURA, *H.* **89**, 297). Zu ca. 1% bei der Hydrolyse des BENCE-JONESschen Eiweißkörpers (HOPKINS, SAVORY, *C.* **1911** I, 1600). Bei der Verdauung von Casein mit Pankreatin (ABDERHALDEN, KAUTZSCH, *H.* **78**, 112). Beim Erhitzen von Torf mit 25%iger Schwefelsäure (ROBINSON, *Am. Soc.* **33**, 567). — Liefert durch Einw. von Fäulnisbakterien rechtsdrehende β-Methyl-β-äthyl-propionsäure und rechtsdrehende Methyläthylessigsäure (NEUBERG, *Bio. Z.* **37**, 501). — Pikrolonat $C_6H_{13}O_2N + C_{10}H_8O_5N_4$. Schmilzt unscharf bei 170° (LEVENE, VAN SLYKE, *J. biol. Chem.* **12**, 133).

Glycyl-d-isoleucin $C_8H_{16}O_3N_2$ = $CH_3\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)\cdot CH(NH\cdot CO\cdot CH_2\cdot NH_2)\cdot CO_2H$ *(S. 456)*. Sintert bei ca. 246° (korr.), F: 256° (korr.) (ABDERHALDEN, SCHULER, *B.* **43**, 909).

[d-α-Brom-isocapronyl]-glycyl-d-isoleucin $C_{14}H_{25}O_4N_2Br$ = $CH_3\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)\cdot CH(CO_2H)\cdot NH\cdot CO\cdot CH_2\cdot NH\cdot CO\cdot CHBr\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Man läßt eine äther. Lösung von d-α-Brom-isocapronsäurechlorid unter Kühlung mit Eis-Kochsalz-Gemisch auf eine alkal. Lösung von Glycyl-d-isoleucin einwirken (ABDERHALDEN, SCHULER, *B.* **43**, 912). — Blättchen (aus wäßr. Alkohol). Sintert bei 138°, F: 147°. $[\alpha]_D^{20}$: +37,3° (in absol. Alkohol; p = 3). Leicht löslich in Alkohol, Äther, Chloroform, Aceton, schwer in Wasser, unlöslich in Petroläther.

l-Leucyl-glycyl-d-isoleucin $C_{14}H_{27}O_4N_3$ = $CH_3\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)\cdot CH(CO_2H)\cdot NH\cdot CO\cdot CH_2\cdot NH\cdot CO\cdot CH(NH_2)\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Aus [d-α-Brom-isocapronyl]-glycyl-d-isoleucin und 25%igem wäßr. Ammoniak bei ca. 35° (ABDERHALDEN, SCHULER, *B.* **43**, 912). — Zersetzt sich bei 229—230° (korr.). $[\alpha]_D^{20}$: +14,97° (in Wasser; p = 3,5).

l-Leucyl-d-isoleucin $C_{12}H_{24}O_3N_2$ = $CH_3\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)\cdot CH(CO_2H)\cdot NH\cdot CO\cdot CH(NH_2)\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)_2$ *(S. 456)*. Schmeckt bitter. $[\alpha]_D^{20}$: +25,68° (in 1 n-Salzsäure; p = 3), +18,13° (in Wasser; p = 2) (ABDERHALDEN, HIRSCH, *B.* **43**, 2436). — Gibt bei Veresterung mit methylalkoholischer Salzsäure und Behandlung des Reaktionsproduktes mit Ammoniak l-Leucyl-d-isoleucin-anhydrid (Syst. No. 3587).

[d-α-Brom-propionyl]-l-leucyl-d-isoleucin $C_{15}H_{27}O_4N_2Br$ = $CH_3\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)\cdot CH(CO_2H)\cdot NH\cdot CO\cdot CH[CH_2\cdot CH(CH_3)_2]\cdot NH\cdot CO\cdot CHBr\cdot CH_3$. *B.* Aus l-Leucyl-d-isoleucin und α-Brom-propionylchlorid in alkal. Lösung (ABDERHALDEN, HIRSCH, *B.* **43**, 2437). — Krystalle (aus 50%igem Alkohol). Sintert bei 153°, F: 164° (korr.). $[\alpha]_D^{20}$: —23,37° (in absol. Alkohol; p = 2). Sehr leicht löslich in absol. Alkohol, Essigester, Äther, leicht in Chloroform, ziemlich schwer in Wasser, unlöslich in Petroläther.

d-Alanyl-l-leucyl-d-isoleucin $C_{15}H_{29}O_4N_3$ = $CH_3\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)\cdot CH(CO_2H)\cdot NH\cdot CO\cdot CH[CH_2\cdot CH(CH_3)_2]\cdot NH\cdot CO\cdot CH(CH_3)\cdot NH_2$. *B.* Aus [d-α-Brom-propionyl]-l-leucyl-d-isoleucin und 25%igem Ammoniak bei 37,5° (ABDERHALDEN, HIRSCH, *B.* **43**, 2438). — Nädelchen (aus alkoh. Ammoniak). Erzeugt bitteren Nachgeschmack. Sintert bei 231°, F: 245° (korr.) (Zers.). $[\alpha]_D^{20}$: —9° (in Wasser; p = 0,1), —24,89° (in 1 n-Salzsäure; p = 2), —45,72° (in 1 n-Natronlauge; p = 2). Schwer löslich in absol. Alkohol, sehr wenig in Wasser, Essigester, Chloroform, Benzol, unlöslich in Äther und Petroläther. — $Cu(C_{15}H_{27}O_4N_3)_2$.

Chloracetyl-d-alanyl-l-leucyl-d-isoleucin $C_{17}H_{30}O_5N_3Cl = CH_3\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)\cdot CH(CO_2H)\cdot NH\cdot CO\cdot CH[CH_2\cdot CH(CH_3)_2]\cdot NH\cdot CO\cdot CH(CH_3)\cdot NH\cdot CO\cdot CH_2Cl$. *B.* Aus d-Alanyl-l-leucyl-d-isoleucin und Chloracetylchlorid in alkal. Lösung (ABDERHALDEN, HIRSCH, *B.* **43**, 2439). — Nädelchen (aus verd. Alkohol). Sintert bei 189°, F: 197° (korr.). $[\alpha]_D^{20}$: —54,83° (in absol. Alkohol; p = 3). Sehr leicht löslich in absol. Alkohol, löslich in Essigester und Äther, ziemlich schwer in Wasser, unlöslich in Petroläther.

Glycyl-d-alanyl-l-leucyl-d-isoleucin $C_{17}H_{32}O_5N_4 = CH_3\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)\cdot CH(CO_2H)\cdot NH\cdot CO\cdot CH[CH_2\cdot CH(CH_3)_2]\cdot NH\cdot CO\cdot CH(CH_3)\cdot NH\cdot CO\cdot CH_2\cdot NH_2$. *B.* Aus Chloracetyl-d-alanyl-l-leucyl-d-isoleucin und 25%igem Ammoniak bei 37,5° (ABDERHALDEN, HIRSCH, *B.* **43**, 2440). — Krystalle (aus alkoh. Ammoniak). Erzeugt bitteren Nachgeschmack. Sintert bei 231°, F: 247—251° (korr.) (Zers.). $[\alpha]_D^{20}$: —80,59° (in 1 n-Salzsäure; p = 1), —78,44° (in 1 n-Natronlauge; p = 1,1). Löslich in verd. Alkohol, ziemlich schwer löslich in Wasser, schwer in Alkohol, Benzol, unlöslich in Äther und Petroläther. — $Cu(C_{17}H_{31}O_5N_4)_2$.

b) ***l-Isoleucin*** $C_6H_{13}O_2N = CH_3\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)\cdot CH(NH_2)\cdot CO_2H$ *(S. 456)*. *B.* Aus dl-Isoleucin durch Einw. von gärender Hefe (EHRLICH, *Bio. Z.* **63**, 390). — Schmeckt süß. F: 278—279° (Zers.). $[\alpha]_D^{20}$: —12,95° (in Wasser; p = 4), —39,64° (in 20%iger Salzsäure; p = 4).

Chloracetyl-l-isoleucin $C_8H_{14}O_3NCl = CH_3\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)\cdot CH(CO_2H)\cdot NH\cdot CO\cdot CH_2Cl$. *B.* Aus l-Isoleucin in 1n-Natronlauge und Chloracetylchlorid in Äther unter Kühlung mit Eis-Kochsalz-Gemisch (ABDERHALDEN, SCHULER, *B.* **43**, 908). — Nadeln (aus Chloroform + Petroläther). Erweicht bei 74°, ist bei 81° geschmolzen. $[\alpha]_D^{20}$: —22,03° (in absol. Alkohol; p = 5). Leicht löslich in Äther, absol. Alkohol, Chloroform, Aceton, schwerer in Benzol, schwer in Wasser, unlöslich in Petroläther.

[d-α-Brom-isocapronyl]-l-isoleucin $C_{12}H_{22}O_3NBr = CH_3\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)\cdot CH(CO_2H)\cdot NH\cdot CO\cdot CHBr\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Aus l-Isoleucin in 1 n-Natronlauge und d-α-Brom-isocapronsäurechlorid in Äther unter Kühlung mit Eis-Kochsalz-Gemisch (ABDERHALDEN, SCHULER, *B.* **43**, 910). — Krystalle (aus Chloroform + Petroläther). Sintert bei 104°, F: 113° (korr.). $[\alpha]_D^{20}$: +18,95° (in absol. Alkohol; p = 2). Leicht löslich in Alkohol, Äther, Chloroform, Aceton, schwer in Wasser, unlöslich in Petroläther.

Glycyl-l-isoleucin $C_8H_{16}O_3N_2 = CH_3\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)\cdot CH(CO_2H)\cdot NH\cdot CO\cdot CH_2\cdot NH_2$. *B.* Aus Chloracetyl-l-isoleucin und 25%igem Ammoniak bei ca. 35° (ABDERHALDEN, SCHULER, *B.* **43**, 909). — Krystalle (aus wäßr. Alkohol). Sintert bei 245°, F: 257° (korr.). $[\alpha]_D^{20}$: +13,14° (in Wasser; p = 3,5). Löslich in Wasser, schwer löslich in Alkohol, unlöslich in Äther. — Geht durch Veresterung mit methylalkoholischer Salzsäure und Behandlung des Reaktionsproduktes mit 25%igem Ammoniak in Glycyl-l-isoleucin-anhydrid (Syst. No. 3587) über.

l-Leucyl-l-isoleucin $C_{12}H_{24}O_3N_2 = CH_3\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)\cdot CH(CO_2H)\cdot NH\cdot CO\cdot CH(NH_2)\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Aus [d-α-Brom-isocapronyl]-l-isoleucin und 25%igem Ammoniak bei ca. 35° (ABDERHALDEN, SCHULER, *B.* **43**, 911). — Nadeln und Platten mit $1^1/_2H_2O$ (aus wäßr. Alkohol). Sintert bei 278°, F: 283,5° (korr.). $[\alpha]_D^{20}$: +53,11° (in Wasser; p = 2). Ziemlich schwer löslich in Wasser, schwer in Alkohol, unlöslich in Äther.

c) ***dl-Isoleucin*** $C_6H_{13}O_2N = CH_3\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)\cdot CH(NH_2)\cdot CO_2H$ *(S. 456)*. Gibt bei der Oxydation mit Natrium-p-toluolsulfonchloramid Methyläthylacetaldehyd (DAKIN, *Biochem. J.* **11**, 92). — Wird durch gärende Hefe unter Hinterlassung von l-Isoleucin asymmetrisch angegriffen (EHRLICH, *Bio. Z.* **63**, 390).

5. ***Aminoderivate der Pentan-carbonsäure-(3)*** $C_6H_{12}O_2 = (C_2H_5)_2CH\cdot CO_2H$.

3-Amino-pentan-carbonsäure-(3), α-Amino-diäthylessigsäure $C_6H_{13}O_2N = (C_2H_5)_2C(NH_2)\cdot CO_2H$ *(S. 458)*. Krystallisiert mit 1 H_2O; wird bei 100° wasserfrei (FREYTAG, *B.* **48**, 649). — Liefert mit Phthalsäureanhydrid bei 200° α-Phthalimido-diäthylessigsäure und 3.6-Dioxo-2.2.5.5-tetraäthyl-piperazin.

α-Methylamino-diäthylessigsäure $C_7H_{15}O_2N = (C_2H_5)_2C(NH\cdot CH_3)\cdot CO_2H$. *B.* Aus der Benzoylverbindung $C_6H_5\cdot CO\cdot N(CH_3)\cdot C(C_2H_5)_2\cdot CO_2H$ (Syst. No. 920) durch Kochen mit 20%iger Salzsäure (IMMENDÖRFER, *B.* **48**, 607). — Prismen (aus Alkohol). Sublimiert beim Erhitzen. — $C_7H_{15}O_2N + HCl$. Tafeln und Prismen (aus absol. Alkohol). F: 246—247°.

α-Methylamino-diäthylessigsäurenitril $C_7H_{14}N_2 = (C_2H_5)_2C(NH\cdot CH_3)\cdot CN$. *B.* Aus Diäthylketon, KCN und salzsaurem Methylamin in Wasser (IMMENDÖRFER, *B.* **48**, 606). — Kp_{765}: 165—167°. Sehr wenig löslich in Wasser mit alkal. Reaktion. Riecht campherähnlich und erregt leicht Kopfschmerz. — $C_7H_{14}N_2 + HCl$. Krystalle (aus Alkohol + Äther). F: 76—77,5°. — Chloraurat. Tafeln. — Pikrat $C_7H_{14}N_2 + C_6H_3O_7N_3$. Zersetzt sich bei 98°.

6. ***Aminoderivate der 2.2-Dimethyl-propan-carbonsäure-(1)*** $C_6H_{12}O_2$ = $(CH_3)_3C \cdot CH_2 \cdot CO_2H$.

1-Amino-2.2-dimethyl-propan-carbonsäure-(1), α-Amino-β.β-dimethyl-buttersäure, α-Amino-tert.-butyl-essigsäure $C_6H_{13}O_2N$ = $(CH_3)_3C \cdot CH(NH_2) \cdot CO_2H$. *B.* Aus dem Oxim der Trimethylbrenztraubensäure durch Reduktion mit Zinkstaub und 50%iger Essigsäure oder besser mit Aluminiumamalgam und 50%igem Alkohol (KNOOP, LANDMANN, *H.* **89**, 158). — Blätter (aus Wasser + Aceton). Sublimiert von 250° an. Leicht löslich in Wasser, schwerer in Alkohol, unlöslich in Äther. — Nitrat. Nadeln (aus Alkohol + Äther). Zersetzt sich bei ca. 151°. Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol.

Äthylester $C_8H_{17}O_2N$ = $(CH_3)_3C \cdot CH(NH_2) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Aus dem Oxim des Trimethylbrenztraubensäureäthylesters durch Reduktion mit Zinkstaub und alkoh. Salzsäure (RICHARD, *A. ch.* [8] **21**, 368). — Kp_{15}: 83°. D_4^0: 0,952. — Pikrat $C_8H_{17}O_2N + C_6H_3O_7N_3$. F: 134°.

7. Aminoderivate der 2-Methyl-pentan-carbonsäure-(2) $C_7H_{14}O_2$ = $CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C(CH_3)_2 \cdot CO_2H$.

4-Amino-2-methyl-pentan-carbonsäure-(2), γ-Amino-α.α-dimethyl-n-valeriansäure $C_7H_{15}O_2N$ = $CH_3 \cdot CH(NH_2) \cdot CH_2 \cdot C(CH_3)_2 \cdot CO_2H$. *B.* Das Hydrochlorid entsteht beim Erhitzen von α'.β.β-Trimethyl-α-pyrrolidon mit konz. Salzsäure auf 120° im Einschlußrohr (HALLER, BAUER, *C. r.* **158**, 1088). — Die freie Säure ist nicht bekannt; bei Zusatz von Alkali zur wäßr. Lösung des Hydrochlorids wird α'.β.β-Trimethyl-α-pyrrolidon zurückgebildet. — $C_7H_{15}O_2N + HCl$. Krystalle. F: 164°. — $2C_7H_{15}O_2N + 2HCl + PtCl_4$. Orangegelbe Nadeln.

Äthylester $C_9H_{19}O_2N$ = $CH_3 \cdot CH(NH_2) \cdot CH_2 \cdot C(CH_3)_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. — Hydrochlorid. *B.* Aus dem Hydrochlorid der γ-Amino-α.α-dimethyl-n-valeriansäure und alkoh. Salzsäure (H., B., *C. r.* **158**, 1089). Ölig. Liefert bei Einw. von Ag_2O α'.β.β-Trimethyl-α-pyrrolidon. — $2C_9H_{19}O_2N + 2HCl + PtCl_4$. Orangegelbe Blättchen.

8. Aminoderivate der Monocarbonsäuren $C_8H_{16}O_2$.

1. ***Aminoderivate der Heptan-carbonsäure-(1)*** $C_8H_{16}O_2$ = $CH_3 \cdot [CH_2]_6 \cdot CO_2H$.

Äthylen-bis-[α-amino-n-caprylsäure] $C_{18}H_{36}O_4N_2$ = $CH_3 \cdot [CH_2]_5 \cdot CH(CO_2H) \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CH(CO_2H) \cdot [CH_2]_5 \cdot CH_3$. *B.* Beim Kochen des Dinitrils (s. u.) mit einem Gemisch von konz. Schwefelsäure und konz. Salzsäure (SCHLESINGER, Ж. **46**, 1588; *B.* **47**, 2408). — Unlöslich in neutralen Lösungsmitteln, leicht löslich in Alkalien. — $C_{18}H_{36}O_4N_2 + 2HCl$. Krystalle (aus Methanol + konz. Salzsäure).

Diamid $C_{18}H_{38}O_2N_4$ = $CH_3 \cdot [CH_2]_5 \cdot CH(CO \cdot NH_2) \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CH(CO \cdot NH_2) \cdot [CH_2]_5 \cdot CH_3$. *B.* Aus dem Dinitril durch Behandlung mit konz. Schwefelsäure und konz. Salzsäure (SCHLESINGER, Ж. **46**, 1587; *B.* **47**, 2407). — Krystalle (aus absol. Alkohol). F: 175,6—176,6° (Zers.). Löslich in absol. Alkohol, unlöslich in Wasser. — $C_{18}H_{38}O_2N_4 + 2HCl$. Krystalle (aus Aceton).

Dinitril $C_{18}H_{34}N_4$ = $CH_3 \cdot [CH_2]_5 \cdot CH(CN) \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CH(CN) \cdot [CH_2]_5 \cdot CH_3$. *B.* Aus salzsaurem Äthylendiamin, KCN und Önanthol in wäßrig-alkoholischer Lösung (SCHLESINGER, Ж. **46**, 1586; *B.* **47**, 2407). — Öl. — $C_{18}H_{34}N_4 + 2HCl$. Hellgelbes Pulver.

Trimethylen-bis-[α-amino-n-caprylsäure] $C_{19}H_{38}O_4N_2$ = $CH_3 \cdot [CH_2]_5 \cdot CH(CO_2H) \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CH(CO_2H) \cdot [CH_2]_5 \cdot CH_3$. *B.* Aus dem Dinitril (s. u.) durch Kochen mit konz. Schwefelsäure und konz. Salzsäure (SCHLESINGER, Ж. **47**, 1169; *C.* **1916** I, 1064). — Unlöslich in Wasser, löslich in Salzsäure. — $CuC_{19}H_{36}O_4N_2$. Blau. Sehr wenig löslich in Wasser. — $C_{19}H_{38}O_4N_2 + 2HCl$. Zersetzt sich beim Erhitzen. Sehr leicht löslich in Methanol. Wird durch Wasser zersetzt.

Dimethylester $C_{21}H_{42}O_4N_2$ = $CH_3 \cdot [CH_2]_5 \cdot CH(CO_2 \cdot CH_3) \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CH(CO_2 \cdot CH_3) \cdot [CH_2]_5 \cdot CH_3$. Öl (SCHLESINGER, Ж. **47**, 1170; *C.* **1916** I, 1064).

Dinitril $C_{19}H_{36}N_4$ = $CH_3 \cdot [CH_2]_5 \cdot CH(CN) \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CH(CN) \cdot [CH_2]_5 \cdot CH_3$. *B.* Aus Önanthol, salzsaurem Trimethylendiamin und KCN in wäßrig-alkoholischer Lösung (SCHLESINGER, Ж. **47**, 1169; *C.* **1916** I, 1064). — $C_{19}H_{36}N_4 + 2HCl$. Pulver. Zersetzt sich von 185° an und schmilzt bei 215—230°. Sehr wenig löslich in Wasser. Wird durch warmes Wasser in Önanthol, Trimethylendiamin und Blausäure gespalten.

7-Amino-heptan-carbonsäure-(1), η-Amino-n-caprylsäure $C_8H_{17}O_2N$ = $H_2N \cdot CH_2 \cdot [CH_2]_5 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ *(S. 462)*. *B.* Aus dem Oxim der ϑ-Keto-margarinsäure (S. 252) durch Erwärmen mit konz. Schwefelsäure und Spalten der erhaltenen Amide mit konz. Salzsäure bei 180°, neben anderen Produkten (LE SUEUR, WITHERS, *Soc.* **105**, 2809). — $C_8H_{17}O_2N + HCl$. Nadeln. F: 145—146°.

2. *Aminoderivat der Heptan-carbonsäure-(4)* $C_8H_{16}O_2 = (CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2)_2CH \cdot CO_2H$.

α-Ureido-dipropylessigsäurenitril, Dipropylhydantoinsäurenitril $C_9H_{17}ON_3 = (CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2)_2C(CN) \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2$. *B.* Man führt Dipropylketoncyanhydrin mit Ammoniak in das Aminonitril $(C_3H_7)_2C(CN) \cdot NH_2$ über und setzt dieses in salzsaurer Lösung mit Kaliumcyanat um (Chem. Fabr. v. HEYDEN, D. R. P. 310427; *C.* **1919** II, 423; *Frdl.* **13**, 804). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 138°. — Gibt beim Kochen mit konz. Salzsäure 5.5-Dipropylhydantoin.

9. Aminoderivate der Octan-carbonsäure-(1) $C_9H_{18}O_2 = CH_3 \cdot [CH_2]_7 \cdot CO_2H$.

[α-Amino-pelargonyl]-glycin $C_{11}H_{22}O_3N_2 = CH_3 \cdot [CH_2]_6 \cdot CH(NH_2) \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. *B.* Aus [α-Brom-pelargonyl]-glycin und konz. Ammoniak bei 100° (HOPWOOD, WEIZMANN, *Soc.* **99**, 1578). — Nadeln und Tafeln (aus alkoh. Ammoniak). Sintert bei 205°, F: 215° bis 216° (Zers.). Ziemlich löslich in Wasser, fast unlöslich in Alkohol, Benzol; leicht löslich in Ammoniak, Alkalien und Mineralsäuren. — Wird durch Pankreassaft, Leberextrakt und durch Bakterien nicht angegriffen.

[α-Amino-pelargonyl]-dl-alanin $C_{12}H_{24}O_3N_2 = CH_3 \cdot [CH_2]_6 \cdot CH(NH_2) \cdot CO \cdot NH \cdot CH(CH_3) \cdot CO_2H$. *B.* Aus [α-Brom-pelargonyl]-dl-alanin und konz. Ammoniak bei 100° (HOPWOOD, WEIZMANN, *Soc.* **99**, 1580). — Prismen (aus Alkohol). F: 209—214° (Zers.). Schwer löslich in Wasser, ziemlich in Alkohol; leicht löslich in Ammoniak, Alkalien und Mineralsäuren.

[α-Amino-pelargonyl]-dl-valin $C_{14}H_{28}O_3N_2 = CH_3 \cdot [CH_2]_6 \cdot CH(NH_2) \cdot CO \cdot NH \cdot CH(CO_2H) \cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Aus [α-Brom-pelargonyl]-dl-valin und konz. Ammoniak bei 100° (HOPWOOD, WEIZMANN, *Soc.* **99**, 1581). — Tafeln (aus Alkohol). Sintert bei 208°, F: 223° bis 225° (Zers.). Schwer löslich in Wasser und Alkohol; leicht löslich in Ammoniak, Alkalien und Mineralsäuren.

[α-Amino-pelargonyl]-dl-leucin $C_{15}H_{30}O_3N_2 = CH_3 \cdot [CH_2]_6 \cdot CH(NH_2) \cdot CO \cdot NH \cdot CH(CO_2H) \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Aus [α-Brom-pelargonyl]-dl-leucin und konz. Ammoniak bei 100° (HOPWOOD, WEIZMANN, *Soc.* **99**, 1582). — Nadeln und Tafeln (aus Alkohol). F: 237° bis 238° (Zers.). Schwer löslich in Wasser, ziemlich in Alkohol; leicht löslich in Ammoniak, Alkalien und Mineralsäuren.

[α-Brom-isovaleryl]-[α-amino-pelargonyl]-dl-valin $C_{19}H_{35}O_4N_2Br = CH_3 \cdot [CH_2]_6 \cdot CH[NH \cdot CO \cdot CHBr \cdot CH(CH_3)_2] \cdot CO \cdot NH \cdot CH(CO_2H) \cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Aus [α-Amino-pelargonyl]-dl-valin und α-Brom-isovaleriansäurebromid in alkal. Lösung (HOPWOOD, WEIZMANN, *Soc.* **99**, 1581). — Nadeln (aus Benzol). F: 179—181°. Schwer löslich in heißem, fast unlöslich in kaltem Wasser, leicht löslich in absol. Alkohol, Äther, heißem Benzol sowie in Ammoniak und Alkalien. — Wird beim Erhitzen mit wäßr. Ammoniak nicht verändert.

[α-Brom-isocapronyl]-[α-amino-pelargonyl]-glycin $C_{17}H_{31}O_4N_2Br = CH_3 \cdot [CH_2]_6 \cdot CH(CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO_2H) \cdot NH \cdot CO \cdot CHBr \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3)_2$ (Gemisch von Stereoisomeren). *B.* Aus [α-Amino-pelargonyl]-glycin und α-Brom-isocapronsäurebromid in alkal. Lösung (HOPWOOD, WEIZMANN, *Soc.* **99**, 1579). — Nadeln und Tafeln. Schmilzt, aus Benzol krystallisiert, bei 88—96°, aus verd. Alkohol krystallisiert, bei 116—119°. Schwer löslich in kaltem Wasser, kaltem Benzol, ziemlich in heißem Wasser, leicht in absol. Alkohol, Äther, heißem Benzol sowie in Ammoniak und Alkalien.

[dl-Leucyl]-[α-amino-pelargonyl]-glycin $C_{17}H_{33}O_4N_3 = CH_3 \cdot [CH_2]_6 \cdot CH(CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO_2H) \cdot NH \cdot CO \cdot CH(NH_2) \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Aus [α-Brom-isocapronyl]-[α-amino-pelargonyl]-glycin und konz. Ammoniak bei 100° (HOPWOOD, WEIZMANN, *Soc.* **99**, 1579). — Tafeln und Nadeln (aus alkoh. Ammoniak). Sintert bei 206°, schmilzt unter Zersetzung bei 214—222°. Fast unlöslich in Wasser und Alkohol; leicht löslich in Ammoniak, Alkalien und Mineralsäuren.

8-Amino-octan-carbonsäure-(1), ϑ-Amino-pelargonsäure $C_9H_{19}O_2N = H_2N \cdot CH_2 \cdot [CH_2]_7 \cdot CO_2H$ *(S. 463)*. *B.* Bei der Reduktion von ϑ-Nitro-pelargonsäure, die man beim Erhitzen des aus Ölsäure und N_2O_4 in Petroläther entstehenden Additionsproduktes mit Wasser auf 160—170° erhält, mit Zinn und Salzsäure (JEGOROW, *J. pr.* [2] **86**, 530). — $2C_9H_{19}O_2N + 2HCl + PtCl_4$. Krystalle (aus Alkohol).

10. Aminoderivate der Undecan-carbonsäure-(1) $C_{12}H_{24}O_2 = CH_3 \cdot [CH_2]_{10} \cdot CO_2H$.

[α-Amino-lauryl]-glycin $C_{14}H_{28}O_3N_2 = CH_3 \cdot [CH_2]_9 \cdot CH(NH_2) \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. *B.* Aus [α-Brom-lauryl]-glycin beim Erhitzen mit konzentriertem wäßrigem Ammoniak auf 100° (HOPWOOD, WEIZMANN, *Soc.* **99**, 572). — Nadeln (aus Alkohol). Sintert bei 207°, F: 214°

bis 214,5° (Zers.). Fast unlöslich in Wasser, schwer löslich in Alkohol, leicht in Ammoniak, Alkalien und Mineralsäuren. — Enzymatische Spaltung: H., W., *Soc.* **99**, 576. Gibt ein β-Naphthalinsulfonsäurederivat vom Schmelzpunkt 205—207°.

[α-Amino-lauryl]-dl-alanin $C_{15}H_{30}O_3N_2 = CH_3 \cdot [CH_2]_9 \cdot CH(NH_2) \cdot CO \cdot NH \cdot CH(CH_3) \cdot CO_2H$. *B.* Aus [α-Brom-lauryl]-dl-alanin beim Erhitzen mit konz. Ammoniak (HOPWOOD, WEIZMANN, *Soc.* **99**, 574). — Nadeln (aus Alkohol). F: 212—213° (Zers.). Schwer löslich in Wasser, ziemlich löslich in Alkohol, leicht in Ammoniak, Alkalien und Mineralsäuren.

[α-Amino-lauryl]-dl-valin $C_{17}H_{34}O_3N_2 = CH_3 \cdot [CH_2]_9 \cdot CH(NH_2) \cdot CO \cdot NH \cdot CH(CO_2H) \cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Aus [α-Brom-lauryl]-dl-valin beim Erhitzen mit konz. Ammoniak (HOPWOOD, WEIZMANN, *Soc.* **99**, 574). — Tafeln (aus Alkohol). Sintert bei 205°, F: 212—214° (Zers.). Fast unlöslich in Wasser, schwer löslich in Alkohol, leicht in Ammoniak, Alkalien und Mineralsäuren.

[α-Amino-lauryl]-dl-leucin $C_{18}H_{36}O_3N_2 = CH_3 \cdot [CH_2]_9 \cdot CH(NH_2) \cdot CO \cdot NH \cdot CH(CO_2H) \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Aus [α-Brom-lauryl]-dl-leucin beim Erhitzen mit konz. Ammoniak (HOPWOOD, WEIZMANN, *Soc.* **99**, 575). — Prismen (aus Alkohol). F: 223,5—225,5° (Zers.). Schwer löslich in Wasser, ziemlich löslich in Alkohol, leicht löslich in Ammoniak, Alkalien und Mineralsäuren.

11-Amino-undecan-carbonsäure-(1), λ-Amino-laurinsäure $C_{12}H_{25}O_2N = H_2N \cdot CH_2 \cdot [CH_2]_{10} \cdot CO_2H$. *B.* Aus dem Oxim der 12-Oxo-eikosan-carbonsäure-(1) (S. 254) durch aufeinanderfolgende Einw. von konz. Schwefelsäure bei Wasserbadtemperatur und von konz. Salzsäure bei 180° (LE SUEUR, WITHERS, *Soc.* **105**, 2818). — Tafeln (aus Wasser). F: 184°. Unlöslich in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln. — $C_{12}H_{25}O_2N + HCl$. Blättchen (aus Wasser). F: 163°. — $2C_{12}H_{25}O_2N + 2HCl + PtCl_4$. F: 209° (Zers.).

11. Aminoderivat der Heptadecan-carbonsäure-(1) $C_{18}H_{36}O_2 = CH_3 \cdot [CH_2]_{16} \cdot CO_2H$.

α-Amino-stearinsäure $C_{18}H_{37}O_2N = CH_3 \cdot [CH_2]_{15} \cdot CH(NH_2) \cdot CO_2H$ *(S. 465)*. *B.* Beim Erhitzen von Amino-cetyl-malonsäure (LUTZ, Ж. **41**, 1527; *C.* **1910** I, 907). — F: 223°.

b) Aminoderivate der Monocarbonsäuren $C_nH_{2n-2}O_2$.

1. Aminoderivat der Propen-(1)-carbonsäure-(1) $C_4H_6O_2 = CH_3 \cdot CH:CH \cdot CO_2H$.

β-Diäthylamino-crotonsäureäthylester $C_{10}H_{19}O_2N = CH_3 \cdot C[N(C_2H_5)_2]:CH \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ *(S. 467)*. Liefert durch Einw. von Methyljodid und Erwärmen des Reaktionsproduktes mit Wasser α-Methyl-acetessigsäureäthylester, durch Einw. von Äthyljodid und Erwärmen des Reaktionsproduktes mit Wasser α-Äthyl-acetessigsäureäthylester (ROBINSON, *Soc.* **109**, 1043).

2. Aminoderivat der Penten-(3)-carbonsäure-(1) $C_6H_{10}O_2 = CH_3 \cdot CH:CH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$.

2-Amino-penten-(3)-carbonsäure-(1) (?), Aminodihydrosorbinsäure $C_6H_{11}O_2N = CH_3 \cdot CH:CH \cdot CH(NH_2) \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ (?). *B.* Aus Sorbinsäure bei 240-stdg. Kochen mit 4 Mol Hydroxylamin in Methanol (POSNER, ROHDE, *B.* **43**, 2671). Bei 10-stdg. Kochen einer Lösung von 4,5 g Sorbinsäuremethylester und 7 g Hydroxylamin in 35 cm³ Methanol (P., R.). — Öl. Unlöslich in Äther, leicht löslich in verd. Salzsäure und in Sodalösung. — Benzoylverbindung s. Syst. No. 920.

2. Aminoderivate der Dicarbonsäuren.

a) Aminoderivate der Dicarbonsäuren $C_nH_{2n-2}O_4$.

1. Aminoderivate der Methandicarbonsäure $C_3H_4O_4 = HO_2C \cdot CH_2 \cdot CO_2H$.

Aminomethandicarbonsäure, Aminomalonsäure $C_3H_5O_4N = H_2N \cdot CH(CO_2H)_2$ *(S. 469)*. *B.* Das Bariumsalz entsteht aus Aminomalonamid beim Erwärmen mit $Ba(OH)_2$

(JOHNSON, NICOLET, *Am. Soc.* **36**, 361). — Toxizität für Kaninchen: HAAS, *Bio. Z.* **76**, 83. — $BaC_3H_3O_4N$. Prismen (aus Wasser). Schwer löslich in kaltem Wasser.

Aminomalonsäurediäthylester $C_7H_{13}O_4N = H_2N\cdot CH(CO_2\cdot C_2H_5)_2$ *(S. 470)*. *B.* Aus Isonitrosomalonsäurediäthylester durch Reduktion mit H_2S in alkal. Lösung (JOHNSON, NICOLET, *Am. Soc.* **36**, 352).

Aminomalonsäure-monothioureid $C_4H_7O_3N_3S = H_2N\cdot CS\cdot NH\cdot CO\cdot CH(NH_2)\cdot CO_2H$. *B.* Aus 5-Amino-2-thio-barbitursäure beim Erwärmen mit Natronlauge (JOHNSON, SHEPARD, *Am. Soc.* **35**, 1002). — Pulver.

Aminomalonsäurediamid, Aminomalonamid $C_3H_7O_2N_3 = H_2N\cdot CH(CO\cdot NH_2)_2$ *(S. 470)*. *B.* Durch Reduktion von Nitromalonsäurediamid mit amalgamiertem Aluminium in ammoniakalischer Lösung (JOHNSON, NICOLET, *Am. Soc.* **36**, 361).

Formaminomalonsäurediamid $C_4H_7O_3N_3 = OHC\cdot NH\cdot CH(CO\cdot NH_2)_2$ *(S. 470)*. *B.* Beim Erwärmen von Aminomalonamid mit 85%iger Ameisensäure auf 100° (JOHNSON, NICOLET, *Am. Soc.* **36**, 361). — Prismen (aus verd. Alkohol). F: 214° (Zers.) bei raschem Erhitzen.

Carbaminyl-aminomalonsäure, Ureidomalonsäure $C_4H_6O_5N_2 = H_2N\cdot CO\cdot NH\cdot CH(CO_2H)_2$ *(S. 471)*. *B.* Das Bariumsalz entsteht durch Erhitzen von Ureidomalonsäurediamid mit Barytwasser (JOHNSON, NICOLET, *Am. Soc.* **36**, 363).

Carbäthoxy-aminomalonsäurediäthylester $C_{10}H_{17}O_6N = C_2H_5\cdot O_2C\cdot NH\cdot CH(CO_2\cdot C_2H_5)_2$. *B.* Aus dem Hydrochlorid des Aminomalonsäurediäthylesters beim Schütteln mit Natriumbicarbonatlösung und Chlorameisensäureester in Benzol (JOHNSON, NICOLET, *Am. Soc.* **36**, 353). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 63°. Leicht löslich in Alkohol und Äther, schwer in Wasser.

Ureidomalonsäurediäthylester $C_8H_{14}O_5N_2 = H_2N\cdot CO\cdot NH\cdot CH(CO_2\cdot C_2H_5)_2$. *B.* Aus KCNO und Aminomalonsäurediäthylester in konzentrierter wäßriger Lösung (JOHNSON, NICOLET, *Am. Soc.* **36**, 355). — Krystalle (aus Alkohol). F: 173°. Schwer löslich in heißem Alkohol.

Carbäthoxy-aminomalonsäurediamid $C_6H_{11}O_4N_3 = C_2H_5\cdot O_2C\cdot NH\cdot CH(CO\cdot NH_2)_2$. *B.* Aus Aminomalonamid und Chlorameisensäureäthylester in alkal. Lösung (JOHNSON, NICOLET, *Am. Soc.* **36**, 362). — Blättchen (aus Alkohol). F: 178°. Leicht löslich in heißem, schwer in kaltem Alkohol, unlöslich in Wasser. — Gibt mit alkoh. Kalilauge Hydantoin-carbonsäure-(5)-amid.

Ureidomalonsäurediamid $C_4H_8O_3N_4 = H_2N\cdot CO\cdot NH\cdot CH(CO\cdot NH_2)_2$. *B.* Aus Aminomalonamid und KCNO in salzsaurer Lösung (JOHNSON, NICOLET, *Am. Soc.* **36**, 363). — Nadeln (aus verd. Alkohol). Zersetzt sich bei 200—225°. Schwer löslich in Alkohol, ziemlich schwer in kaltem Wasser.

Acetylthioureido-malonsäurediamid $C_6H_{10}O_3N_4S = CH_3\cdot CO\cdot NH\cdot CS\cdot NH\cdot CH(CO\cdot NH_2)_2$. *B.* Aus Aminomalonamid und Acetyldithiocarbamidsäureäthylester beim Erwärmen in Alkohol (JOHNSON, NICOLET, *Am. Soc.* **36**, 363). — Nadeln. F: ca. 254° (Zers.). Schwer löslich in Wasser und Alkohol. — Gibt mit 20%iger Salzsäure 2-Thio-hydantoin.

Carbäthoxyamino-malonsäure-methylester-nitril $C_7H_{10}O_4N_2 = C_2H_5\cdot O_2C\cdot NH\cdot CH(CN)\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Beim Kochen von β.β.β-Trimethoxy-α-carbäthoxyamino-propionsäurenitril mit Eisessig (DIELS, GUKASSIANZ, *B.* **43**, 3320). — Krystalle (aus verd. Methanol). F: 130,5° (korr.). Leicht löslich in Alkohol, Chloroform, Eisessig, schwer in Äther und Wasser, fast unlöslich in Petroläther. Leicht löslich in Alkalien.

β.β.β-Trimethoxy-α-carbäthoxyamino-propionsäurenitril $C_9H_{16}O_5N_2 = (CH_3\cdot O)_3C\cdot CH(CN)\cdot NH\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus β.β-Dichlor-α-carbäthoxyimino-propionsäurenitril (S. 221) und Natriummethylat in Methanol auf dem Wasserbade (DIELS, GUKASSIANZ, *B.* **43**, 3319). — Krystalle (aus Äther). F: 86—87° (korr.). Sehr leicht löslich in Chloroform, Aceton, Alkohol, weniger löslich in Wasser, Petroläther und Äther. — Gibt beim Erhitzen mit Eisessig Carbäthoxyamino-malonsäure-methylester-nitril.

β.β.β-Triäthoxy-α-carbäthoxyamino-propionsäurenitril $C_{12}H_{22}O_5N_2 = (C_2H_5\cdot O)_3C\cdot CH(CN)\cdot NH\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus β.β-Dichlor-α-carbäthoxyimino-propionsäurenitril (S. 221) und Natriumäthylat in Methanol + Äthylalkohol (DIELS, GUKASSIANZ, *B.* **43**, 3319). — Nadeln (aus Alkohol + Wasser). F: 56°. Sehr leicht löslich in Alkohol, Chloroform, Äther, schwer in Petroläther.

β.β-Bis-äthylamino-α-carbäthoxyamino-acrylsäurenitril bezw. **β-Äthylamino-β-äthylimino-α-carbäthoxyamino-propionsäurenitril** $C_{10}H_{18}O_2N_4 = (C_2H_5\cdot NH)_2C:C(CN)\cdot NH\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ bezw. $C_2H_5\cdot NH\cdot C(:N\cdot C_2H_5)\cdot CH(CN)\cdot NH\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ s. S. 554.

2. Aminoderivate der Dicarbonsäuren $C_4H_6O_4$.

1. ***Aminoderivate der Äthan-dicarbonsäure-(1.2)*** $C_4H_6O_4$ = $HO_2C\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO_2H$.

l-Amino-äthan-dicarbonsäuren-(1.2), Aminobernsteinsäuren, Asparaginsäuren $C_4H_7O_4N = HO_2C\cdot CH(NH_2)\cdot CH_2\cdot CO_2H$.

a) ***In salzsaurer Lösung linksdrehende Asparaginsäure, d-Asparaginsäure*** $C_4H_7O_4N = HO_2C\cdot CH(NH_2)\cdot CH_2\cdot CO_2H$ *(S. 471)*. Einfluß von Säuren und Alkalien auf die Drehung: WOOD, *Soc.* **105**, 1992.

In wäßr. Lösung rechtsdrehendes 1-Amino-äthan-dicarbonsäure-(1.2)-monoamid, [d-Asparaginsäure]-β-monoamid, d-β-Asparagin, d-Asparagin $C_4H_8O_3N_2$ = $HO_2C\cdot CH(NH_2)\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH_2$ *(S. 471)*. Zum Vorkommen in Wickenkeimlingen vgl. PRINGSHEIM, *H.* **65**, 89. — Gewinnung durch Kochen der wäßr. Lösung von l-Asparagin: P., *H.* **65**, 91; ERLENMEYER, *Bio. Z.* **52**, 449, 452; RAVENNA, BOSINELLI, *G.* **49** II, 308; *R. A. L.* [5] **28** II, 113. — 100 cm³ Wasser lösen bei 20° 1,76 g d-Asparagin (E.).

b) ***In salzsaurer Lösung rechtsdrehende Asparaginsäure, l-Asparaginsäure*** $C_4H_7O_4N = HO_2C\cdot CH(NH_2)\cdot CH_2\cdot CO_2H$ *(S. 472)*. Zur Bildung bei der Hydrolyse von pflanzlichen und tierischen Proteinen vgl. F. CZAPEK, Biochemie der Pflanzen, 2. Aufl., Bd. II [Jena 1920], S. 43, 259; E. ABDERHALDEN, Biochem. Handlexikon, Bd. IV [Berlin 1911], S. 587; Bd. IX [1915], S. 110, 111; Bd. XI [1924], S. 128; F. HOPPE-SEYLER, H. THIERFELDER, Handbuch der physiologisch- und pathologisch-chemischen Analyse, 9. Aufl. [Berlin 1924], S. 242, 596, 598. — Verbrennungswärme bei konstantem Druck 2882 cal/g (EMERY, BENEDICT, *C.* **1911** II, 1461). 100 cm³ Wasser lösen bei 20° 0,41 g (PFEIFFER, WÜRGLER, *H.* **97**, 146). Die Löslichkeit der l-Asparaginsäure in Wasser wird durch Zusatz von Alkali- und Erdalkalisalzen erhöht (PF., W., *H.* **97**, 132). Löslichkeit in Salzsäure verschiedener Konzentration: MICHAELIS, DAVIDSOHN, *Bio. Z.* **30**, 148. $[\alpha]_D^{14}$: +5,1°; $[\alpha]_D^{28}$: + 2,5°; $[\alpha]_D^{46}$: + 1,3° (in Wasser; p = 1); $[\alpha]_D^{46}$: + 2,3°; $[\alpha]_D^{66}$: 0,0°; $[\alpha]_D^{76}$: −1,5° (in Wasser; p = 2); Rotationsdispersion: CLOUGH, *Soc.* **107**, 1517. Einfluß von NaCl und $BaBr_2$, Säuren und Alkalien auf die Drehung in wäßr. Lösung: C.; KARRER, KAASE, *Helv.* **2**, 452. — Bei der Einw. von Sonnenlicht auf eine wäßr. Lösung von Asparaginsäure entstehen Acetaldehyd, CO_2 und NH_3 (GANASSINI, *C.* **1913** I, 153). Im Sonnenlicht in Gegenwart von Ferrisulfat entsteht unter Abspaltung von NH_3 eine osazonbildende Säure (NEUBERG, *Bio. Z.* **29**, 284, 287). Asparaginsäure wird bei 10-stdg. Erhitzen mit Barytwasser auf 145° im Autoklaven teils racemisiert, teils zersetzt (EHRLICH, *Bio. Z.* **63**, 396). Wird in Sodalösung durch Mercuriacetat gefällt (N., KERB, *Bio. Z.* **40**, 508). Beim Kochen der wäßr. Lösung mit PbO entsteht eine in Wasser fast unlösliche Bleiverbindung (LEVENE, VAN SLYKE, *J. biol. Chem.* **8**, 285). Asparaginsäure gibt mit Dimethylsulfat und KOH Fumarsäure, Dimethylamin, Trimethylamin und Tetramethylammoniumhydroxyd (NOVÁK, *B.* **45**, 845); bei der Einw. von Diäthylsulfat entstehen wenig Fumarsäure und Diäthylamin (N.). Einw. von Metaphosphorsäureäthylester in Chloroform: LANGHELD, *B.* **44**, 2086; vgl. PLIMMER, BURCH, *Soc.* **1929**, 292, 300. Verhalten von Asparaginsäure beim Erwärmen mit wäßr. Formaldehydlösung: GALEOTTI, *Bio. Z.* **53**, 486. Asparaginsäure liefert beim Erhitzen mit Glucose auf 170° im Autoklaven NH_3 und Bernsteinsäure (BAUR, BARSCHALL, *C.* **1911** II, 1368). Hydrolytische Wirkung der wäßr. Lösung auf verschiedene Ester, z. B. auf Essigsäuremethylester, Buttersäureäthylester und auf Olivenöl: FALK, NELSON, *Am. Soc.* **34**, 838; HAMLIN, *Am. Soc.* **35**, 625. Asparaginsäure liefert bei Einw. von KCNO in wäßr. Lösung und darauffolgendem Kochen mit 10%iger Salzsäure l-Hydantoin-essigsäure-(5) (DAKIN, *Am.* **44**, 57). Über Einw. von Isäthionsäure vgl. SALKOWSKI, *H.* **101**, 10. Einw. des Natriumsalzes von p-Toluolsulfonsäure-chloramid: DAKIN, *Biochem. J.* **11**, 86.

Die Alkali- und Erdalkalisalze von l-Asparaginsäure entwickeln in wäßr. Lösung mit Hefe CO_2 (NEUBERG, TIR, *Bio. Z.* **32**, 329). l-Asparaginsäure liefert bei der Einw. von Fäulnisbakterien gelegentlich β-Alanin (ACKERMANN, *Z. Biol.* **56**, 88; vgl. ABDERHALDEN, FODOR, *H.* **85**, 113). — Über das physiologische Verhalten vgl. E. ABDERHALDEN, Biochem. Handlexikon, Bd. IX [Berlin 1915], S. 111; Bd. XI [1924], S. 129, 130.

Bestimmung von l-Asparaginsäure als asparagin-N-carbonsaures Barium: SIEGFRIED, SCHUTT, *H.* **81**, 268. Trennung von Leucin s. S. 518. Bestimmung in Protein-Hydrolysaten und Trennung von anderen Aminosäuren auf Grund der Unlöslichkeit des Calciumsalzes in konz. Alkohol und der Unlöslichkeit von Asparaginsäure in Eisessig: FOREMAN, *Biochem. J.* **8**, 463, 479.

Salze. **Kupfersalz.** Wassergehalt von asparaginsaurem Kupfer: ABDERHALDEN, WEIL, *H.* **72**, 22. Über ein Kupfersalz und sein Absorptionsspektrum in Wasser vgl. KOBER, HAW, *Am. Soc.* **38**, 464. — $CuC_4H_5O_4N + 1^1/_2H_2O$. Blaue Nadeln (aus heißem Wasser). Schwer löslich

in heißem Wasser. Wird bei 150° wasserfrei (ABDERHALDEN, KAUTZSCH, *H.* **64**, 459). — Monosilbersalz. Krystalle; zersetzt sich bei 216—217° (ABDERHALDEN, KAUTZSCH, *H.* **78**, 123). — $Ag_2C_4H_5O_4N$. Amorpher, schnell krystallinisch werdender Niederschlag; absorbiert bei +10° 3 Mol, bei —18° 4 Mol NH_3 (BRUNI, LEVI, *G.* **46** II, 240). — $Ca(C_4H_6O_4N)_2$ (bei 140—150°) (A., K., *H.* **64**, 459). — Phosphorwolframat. Löslichkeit in Wasser, absolutem und wäßrigem Alkohol, Methanol, Aceton und Aceton-Wasser-Gemischen: DRUMMOND, *Biochem. J.* **12**, 22. — $UO_2(C_4H_6O_4N)_2 + 3H_2O$. Gelbgrüne Flocken; schwer löslich in Wasser (MAZZUCCHELLI, D'ALCEO, *R. A. L.* [5] **21** II, 622).

Brucinsalz $C_4H_7O_4N + C_{23}H_{26}O_4N_2$. Prismen mit 5 H_2O (aus Wasser) oder wasserfreie Nadeln (aus Methanol + Essigester). Schmilzt wasserhaltig gegen 100°; das wasserfreie Salz zersetzt sich oberhalb 200°. Leicht löslich in Methanol, ziemlich in Alkohol, unlöslich in Aceton. $[\alpha]_D^{20}$ (wasserfrei): —28,4° (in Wasser; c = 1,7) (DAKIN, *Biochem. J.* **13**, 423). — Strychninsalz $C_4H_7O_4N + C_{21}H_{22}O_2N_2$. Nadeln. F: 252—255° (Zers.). Sehr leicht löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol. $[\alpha]_D^{20}$: —28,3° (in Wasser; c = 1,2) (D., *Biochem. J.* **13**, 423).

[l-Asparaginsäure]-diäthylester $C_8H_{15}O_4N = C_2H_5\cdot O_2C\cdot CH(NH_2)\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ *(S. 475)*. Kp_{13}: 130° (KARRER, KAASE, *Helv.* **2**, 453). D^{20}: 1,085; $[\alpha]_D^{20}$: —9,93°; Rotationsdispersion: CLOUGH, *Soc.* **113**, 553. $[\alpha]_D^{14}$: +1,73° (in Alkohol; p = ca. 4,6); Rotationsdispersion in alkoh. Lösung: K., K.

In wäßr. Lösung linksdrehendes 1-Amino-äthan-dicarbonsäure-(1.2)-monoamid, [l-Asparaginsäure]-β-monoamid, l-β-Asparagin, l-Asparagin, gewöhnliches Asparagin $C_4H_8O_3N_2 = HO_2C\cdot CH(NH_2)\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH_2$ *(S. 476)*. Über das Vorkommen von Asparagin im Pflanzenreich vgl. F. CZAPEK, Biochemie der Pflanzen, 2. Aufl., Bd. II [Jena 1920], S. 256, 260, 272, 281, 287, 295; Bd. III [Jena 1921], S. 124; E. ABDERHALDEN, Biochem. Handlexikon, Bd. IV [Berlin 1911], S. 597; Bd. IX [1915], S. 113; Bd. XI [1924], S. 133; E. ABDERHALDEN, Lehrbuch der physiolog. Chemie, 5. Aufl. Teil I [Berlin-Wien 1923], S. 435. — Röntgenogramm: HAGA, JAEGER, *C.* **1916** I, 1187. Verbrennungswärme bei konstantem Druck: 3065 cal/g (EMERY, BENEDICT, *C.* **1911** II, 1461). Ultraviolettes Absorptionsspektrum der wäßr. Lösung: PIUTTI, *R. A. L.* [5] **22** II, 201. 100 cm^3 Wasser lösen bei 20° 1,76 g l-Asparagin (ERLENMEYER, *Bio. Z.* **52**, 456). 100 Tle. Trichloräthylen lösen bei 15° 0,018 Tle. Asparagin (WESTER, *C.* **1915** I, 248). Löslichkeit in wasserfreiem und wasserhaltigem Pyridin: DEHN, *Am. Soc.* **39**, 1400. $[\alpha]_D^{20}$: —6,7° (in Wasser; p = 2); Rotationsdispersion: CLOUGH, *Soc.* **107**, 1519. Einfluß der Temperatur und von HCl und NaOH auf die Drehung: CL.

Bei Einw. von Sonnenlicht auf eine wäßr. Asparaginlösung entstehen Acetaldehyd, CO_2 und NH_3 (GANASSINI, *C.* **1913** I, 153). Wird in alkal. Lösung durch H_2O_2 zu Oxalsäure, Essigsäure und Äpfelsäure oxydiert (EFFRONT, *C. r.* **154**, 1113). Geschwindigkeit der Racemisierung bei der Einw. von siedendem Wasser: PRINGSHEIM, *H.* **65**, 91; ERLENMEYER, *Bio. Z.* **52**, 449; vgl. auch EHRLICH, LANGE, *Bio. Z.* **54**, 265. Bei längerem Kochen der wäßr. Lösung entstehen β-Asparagylasparaginsäure (S. 535) und das Ammoniumsalz der Asparaginsäure (RAVENNA, BOSINELLI, *G.* **49** II, 309; **50** I, 282; *R. A. L.* [5] **28** II, 113; **29** I, 279; R., *G.* **51** II, 281; *R. A. L.* [5] **30** II, 425). Über Ammoniak-Abspaltung durch 20%ige Salzsäure bei Zimmertemperatur vgl. THIERFELDER, v. CRAMM, *H.* **105**, 80. Bei der Einw. von Natriumhypochlorit-Lösung auf l-Asparagin entsteht nicht Formylessigsäureamid (LANGHELD, *B.* **42**, 2370), sondern eine Verbindung, die mit Phenylhydrazin das Osazon des Mesoxalaldehydsäureamids liefert (DAKIN, *Biochem. J.* **11**, 82). — Asparagin gibt mit Ammoniumrhodanid in Gegenwart von Acetanhydrid und Eisessig 1-Acetyl-2-thio-hydantoin-essigsäure-(5)-amid und wenig 2-Thio-hydantoin-essigsäure-(5)-amid (JOHNSON, GUEST, *Am.* **48**, 108; J., NICOLET, *Am.* **49**, 199). Das Kaliumsalz gibt mit Phenylisothiocyanat in verd. Alkohol 3-Phenyl-2-thio-hydantoin-essigsäure-(5)-amid (BRAUTLECHT, *J. biol. Chem.* **10**, 145). Bei der Einw. von Natrium-p-toluolsulfonchloramid auf Asparagin erhält man Dichloracetamid (Ergw. Bd. II, S. 92) und eine Verbindung, die mit Semicarbazid das Disemicarbazon des Mesoxalaldehydsäureamids (S. 259) liefert (DAKIN, *Biochem. J.* **11**, 87). Asparagin verringert die Ausbeute an Nebenprodukten bei der alkoh. Gärung des Rohrzuckers (LINDET, *Bl.* [4] **21**, 45).

Asparagin wird durch Spinatblätterbrei in Gegenwart von Sauerstoff in Acetaldehyd, Essigsäure und Bernsteinsäure übergeführt (CIAMICIAN, RAVENNA, *R. A. L.* [5] **27** II, 296; *G.* **48** I, 261; **50** II, 38). Liefert bei der Einw. von Hefe Essigsäure, Propionsäure und l-Äpfelsäure (LAMPITT, *Biochem. J.* **13**, 466). Bei der Einw. von Bac. fluorescens entsteht Bernsteinsäure (BLANCHETIÈRE, *C. r.* **163**, 206). Bei der Einw. des Yoghurtferments entsteht l-Äpfelsäure (EFFRONT, *C. r.* **151**, 1008). Zum physiologischen Verhalten von Asparagin vgl. E. ABDERHALDEN, Lehrbuch der physiolog. Chemie, Teil I [Berlin-Wien 1923], S. 511; E. ABDERHALDEN, Biochem. Handlexikon, Bd. IX [Berlin 1915], S. 114; Bd. XI [1924], S. 134.

Abscheidung von Asparagin als asparagin-N-carbonsaures Barium: SIEGFRIED, SCHUTT, *H.* **81**, 270. Nachweis und colorimetrische Bestimmung auf Grund der Reaktion mit Ninhydrin: HARDING, MAC LEAN, *J. biol. Chem.* **20**, 217; ABDERHALDEN, SCHMIDT, *H.* **85**, 146.

Über Kupfersalze vgl. ERLENMEYER, *Bio. Z.* **52**, 457; KOBER, *J. biol. Chem.* **10**, 11. — $AgC_4H_7O_3N_2$. Krystalle. Absorbiert bei +10° 1 Mol, bei —18° 2 Mol NH_3 (BRUNI, LEVI, *G.* **46** II, 240). — $Hg(C_4H_7O_3N_2)_2 + HgSO_4$. Weiße Flocken; zersetzt sich bei hoher Temperatur, ohne zu schmelzen; unlöslich in Wasser und Alkohol (BERNARDI, *G.* **49** II, 322). — $Cr(C_4H_7O_3N_2)_3$. Mikroskopische violettrosa Nadeln; schwerer löslich als das entsprechende Chromsalz des Glycins (TSCHUGAJEW, SERBIN, *C. r.* **151**, 1363). — $Cr(C_4H_7O_3N_2)_3 + H_2O$. Rote Nadeln; zersetzt sich oberhalb 200°; löslich in siedendem Wasser, unlöslich in kaltem Wasser, Alkohol und Ammoniak (BE., *G.* **49** II, 322). — $Co(C_4H_7O_3N_2)_2 + 3H_2O$. Rote Warzen; zersetzt sich oberhalb 200°; sehr wenig löslich in kaltem Wasser, unlöslich in Alkohol, löslich in verd. Ammoniak (BE., *G.* **49** II, 324). — $Ni(C_4H_7O_3N_2)_2 + 2H_2O$. Blaue Täfelchen; zersetzt sich oberhalb 200°; schwer löslich in Wasser und Alkohol, leicht in siedendem verdünntem Alkohol, ziemlich löslich in verd. Ammoniak (BE., *G.* **49** II, 323).

[l-Asparaginsäure]-monohydrazid $C_4H_9O_3N_3 = HO_2C \cdot CH_2 \cdot CH(NH_2) \cdot CO \cdot NH \cdot NH_2$ oder $HO_2C \cdot CH(NH_2) \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot NH_2$. Zur Konstitution vgl. CURTIUS, *J. pr.* [2] **94**, 294. — *B.* Aus Asparagin und Hydrazinhydrat bei 80—85° (CURTIUS, *J. pr.* [2] **95**, 327). Aus salzsaurem Asparaginsäuremonoäthylester und Hydrazinhydrat bei gewöhnlicher Temperatur (C.). — Krystallinisches Pulver oder Nadeln (aus Wasser + Alkohol) mit 1 Mol H_2O. F: 174° (unscharf; bei raschem Erhitzen). Sehr leicht löslich in Wasser, unlöslich in organischen Lösungsmitteln. — Reduziert ammoniakalische Silberlösung bei gewöhnlicher Temperatur, FEHLINGsche Lösung bei längerem Erhitzen. — $C_4H_9O_3N_3 + 2HCl$. Sehr hygroskopisches krystallinisches Pulver. Sehr leicht löslich in Wasser.

Acetessigesterverbindung des [l-Asparaginsäure]-monohydrazids $C_{10}H_{17}O_5N_3$. F: 168°. Unlöslich in den gewöhnlichen Lösungsmitteln. Wird von Wasser in die Komponenten gespalten (CURTIUS, *J. pr.* [2] **95**, 331).

[l-Asparaginsäure]-dihydrazid $C_4H_{11}O_2N_5 = H_2N \cdot NH \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH(NH_2) \cdot CO \cdot NH \cdot NH_2$. *B.* Aus salzsaurem Asparaginsäurediäthylester und Hydrazinhydrat bei gewöhnlicher Temperatur (CURTIUS, *J. pr.* [2] **95**, 332). — Etwas hygroskopische Krystalle (aus Wasser + Alkohol). F: 135° (Zers.). Sehr leicht löslich in Wasser, unlöslich in allen anderen gebräuchlichen Lösungsmitteln. — Gibt bei der Einw. von salpetriger Säure und nachfolgendem Kochen mit Alkohol ein Produkt (Aminoacetaldehyd?), das mit Phenylhydrazin Glyoxalphenylosazon liefert. Reduziert ammoniakalische Silberlösung in der Kälte, FEHLINGsche Lösung beim Erwärmen. — $C_4H_{11}O_2N_5 + 3HCl$. Krystallinisches, sehr hygroskopisches Pulver.

Methylen-l-asparagin $C_5H_8O_3N_2 = H_2N \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH(N:CH_2) \cdot CO_2H$ *(S. 480)*. $Ca(C_5H_7O_3N_2)_2 + 4H_2O$. Farbloses Pulver; sehr leicht löslich in Wasser (FRANZEN, FELLMER, *J. pr.* [2] **95**, 311, 310). — $Ba(C_5H_7O_3N_2)_2 + 3H_2O$. Farblose Masse. Sehr leicht löslich in Wasser.

Chloracetyl-l-asparaginsäure $C_6H_8O_5NCl = CH_2Cl \cdot CO \cdot NH \cdot CH(CO_2H) \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. *B.* Aus Asparaginsäure, Chloracetylchlorid und NaOH (E. FISCHER, FIEDLER, *A.* **375**, 182). — Krystallinisches Pulver (aus Essigester). F: ca. 142—143° (korr.; Zers.). Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol, fast unlöslich in Äther und Petroläther. $[\alpha]_D^{19}$: +4,21° (in Wasser; p = 1). — Gibt mit 25%igem Ammoniak Glycyl-l-asparaginsäure.

[dl-α-Brom-isocapronyl]-l-asparaginsäure $C_{10}H_{16}O_5NBr = (CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot CHBr \cdot CO \cdot NH \cdot CH(CO_2H) \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ *(S. 481)*. $[\alpha]_D$: —9,7° (E. FISCHER, FIEDLER, *A.* **375**, 196).

[d-α-Brom-isocapronyl]-l-asparaginsäure $C_{10}H_{16}O_5NBr = (CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot CHBr \cdot CO \cdot NH \cdot CH(CO_2H) \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. *B.* Aus l-Asparaginsäure und d-α-Brom-isocapronsäurechlorid (E. FISCHER, FIEDLER, *A.* **375**, 195). — Nadeln (aus 5 Tln. heißem Wasser). F: ca. 150° (korr.). Sehr leicht löslich in Alkohol, Aceton und heißem Wasser, löslich in heißem Äther und Essigester. $[\alpha]_D^{20}$: +8,21° (in Wasser; p = 4).

[α-Brom-pelargonyl]-l-asparaginsäure $C_{13}H_{22}O_5NBr = CH_3 \cdot [CH_2]_6 \cdot CHBr \cdot CO \cdot NH \cdot CH(CO_2H) \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. *B.* Aus Asparaginsäure und α-Brom-pelargonsäurechlorid in Gegenwart von Natronlauge (HOPWOOD, WEIZMANN, *Soc.* **99**, 1584). — Nadeln (aus Wasser). F: 153,5—155,5° (Zers.). Leicht löslich in Alkohol, Äther, Essigester, schwer in Wasser, unlöslich in Benzol und Petroläther.

[α-Brom-pelargonyl]-l-asparagin $C_{13}H_{23}O_4N_2Br = CH_3 \cdot [CH_2]_6 \cdot CHBr \cdot CO \cdot NH \cdot CH(CO_2H) \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH_2$. *B.* Aus l-Asparagin und α-Brom-pelargonsäurechlorid in Gegenwart von Natronlauge (HOPWOOD, WEIZMANN, *Soc.* **99**, 1583). — Prismen (aus Alkohol). F: 163—164° (Zers.). Leicht löslich in heißem Alkohol, ziemlich löslich in heißem Wasser, unlöslich in Äther und Benzol.

[α-Brom-lauryl]-l-asparagin $C_{16}H_{29}O_4N_2Br = CH_3 \cdot [CH_2]_9 \cdot CHBr \cdot CO \cdot NH \cdot CH(CO_2H) \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH_2$. *B.* Aus l-Asparagin und α-Brom-laurinsäurechlorid in Gegenwart von Natron-

lauge (Hopwood, Weizmann, *Soc.* **99**, 575). — Tafeln und Nadeln (aus Alkohol). F: 148° bis 150° (Zers.). Leicht löslich in Alkohol, schwer in Wasser und Benzol.

Glycyl-l-asparaginsäure $C_6H_{10}O_5N_2 = H_2N\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH\cdot CH(CO_2H)\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Aus Chloracetyl-l-asparaginsäure und 25%igem wäßr. Ammoniak bei Zimmertemperatur (E. Fischer, Fiedler, *A.* **375**, 185). — Krystallinisches Pulver (aus Wasser + Alkohol) mit 1 Mol H_2O, das im Vakuum über P_2O_5 bei 105° entweicht. F: ca. 207° (korr.; Zers.). Leicht löslich in Wasser, fast unlöslich in kaltem Alkohol. Die wäßr. Lösung reagiert stark sauer. $[\alpha]_D^{20}$: +11,1° (wasserfreie Substanz in Wasser; p = 9). — Gibt beim Kochen mit CuO eine tiefblaue Lösung.

Leucyl-l-asparaginsäure $C_{10}H_{18}O_5N_2 = (CH_3)_2CH\cdot CH_2\cdot CH(NH_2)\cdot CO\cdot NH\cdot CH(CO_2H)\cdot CH_2\cdot CO_2H$ *(S. 482)*. Ist ein Gemisch von zwei Stereoisomeren. $[\alpha]_D$: —4,6° (E. Fischer, Fiedler, *A.* **375**, 198). Spaltung durch Hefe: Abderhalden, Fodor, *C.* **1917** I, 311.

l-Leucyl-l-asparaginsäure $C_{10}H_{18}O_5N_2 = (CH_3)_2CH\cdot CH_2\cdot CH(NH_2)\cdot CO\cdot NH\cdot CH(CO_2H)\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Aus [d-α-Brom-isocapronyl]-l-asparaginsäure und 25%igem wäßr. Ammoniak (E. Fischer, Fiedler, *A.* **375**, 197). — Nadeln (aus Wasser). Enthält 2 Mol Wasser, die im Vakuum über P_2O_5 entweichen. Die trockne Substanz ist hygroskopisch. Schmilzt wasserfrei bei ca. 182° (korr.; Zers.). $[\alpha]_D^{18}$: +27,05° (in Wasser; p = 6). — Kinetik der Spaltung durch Hefe: Abderhalden, Fodor, *C.* **1917** I, 311.

[α-Amino-pelargonyl]-l-asparaginsäure $C_{13}H_{24}O_5N_2 = CH_3\cdot[CH_2]_6\cdot CH(NH_2)\cdot CO\cdot NH\cdot CH(CO_2H)\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Aus [α-Brom-pelargonyl]-l-asparaginsäure und wäßr. Ammoniak (Hopwood, Weizmann, *Soc.* **99**, 1584). — Nadeln (aus Alkohol). F: 231—234° (Zers.). Sehr leicht löslich in Wasser, sehr wenig in Alkohol.

[α-Amino-pelargonyl]-l-asparagin $C_{13}H_{25}O_4N_3 = CH_3\cdot[CH_2]_6\cdot CH(NH_2)\cdot CO\cdot NH\cdot CH(CO_2H)\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Aus [α-Brom-pelargonyl]-l-asparagin beim Erhitzen mit wäßr. Ammoniak (Hopwood, Weizmann, *Soc.* **99**, 1583). — Nadeln (aus alkoh. Ammoniak). Sintert bei 236°, F: 251—256° (Zers.). Schwer löslich in Wasser und Alkohol.

[α-Amino-lauryl]-l-asparagin $C_{16}H_{31}O_4N_3 = CH_3\cdot[CH_2]_9\cdot CH(NH_2)\cdot CO\cdot NH\cdot CH(CO_2H)\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Aus [α-Brom-lauryl]-l-asparagin beim Erhitzen mit konzentriertem wäßrigem Ammoniak (Hopwood, Weizmann, *Soc.* **99**, 576). — Tafeln (aus Alkohol). F: 242—243,5° (Zers.). Schwer löslich in Wasser und Alkohol. — Einw. verschiedener Enzyme: H., W.

[d-α-Brom-isocapronyl]-glycyl-l-asparaginsäure $C_{12}H_{19}O_6N_2Br = (CH_3)_2CH\cdot CH_2\cdot CHBr\cdot CO\cdot NH\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH\cdot CH(CO_2H)\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Aus Glycyl-l-asparaginsäure und d-α-Brom-isocapronsäurechlorid in Gegenwart von Natronlauge (E. Fischer, Fiedler, *A.* **375**, 187). — Prismen (aus Wasser) mit ca. ½ Mol H_2O, das bei 78° im Vakuum über Phosphorpentoxyd entweicht. Das wasserfreie Produkt ist hygroskopisch. F: 119—120° (korr.). Löslich in 4 Teilen heißem Wasser; leicht löslich in Alkohol, schwer in Äther und Benzol. $[\alpha]_D^{21}$: +61,5° (in Alkohol; p = 11).

[l-Leucyl]-glycyl-l-asparaginsäure $C_{12}H_{21}O_6N_3 = (CH_3)_2CH\cdot CH_2\cdot CH(NH_2)\cdot CO\cdot NH\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH\cdot CH(CO_2H)\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Aus [d-α-Brom-isocapronyl]-glycyl-l-asparaginsäure und 25%igem wäßr. Ammoniak (E. Fischer, Fiedler, *A.* **375**, 189). — Nadeln (aus Wasser + Aceton). F: ca. 239° (korr.; Zers.). Sehr leicht löslich in Wasser, sehr wenig in Alkohol und Aceton. $[\alpha]_D^{20}$: +55,25° (in Wasser; p = 5). — Die wäßr. Lösung reagiert sauer.

c) ***Derivat einer optisch aktiven Asparaginsäure, von dem unbekannt ist, ob es zur d- oder l-Asparaginsäure gehört.***

N-Methyl-asparaginsäure, Methylaminobernsteinsäure $C_5H_9O_4N = HO_2C\cdot CH(NH\cdot CH_3)\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Bei der Einw. von Methylamin auf l-Brombernsteinsäure in Alkohol unter Kühlung (Lutz, *Ph. Ch.* **70**, 258, 260). — Krystalle (aus Wasser) mit 1 Mol H_2O, das über konz. Schwefelsäure im Vakuum bei 70° entweicht. F: 183—184°. $[\alpha]_D$: —15,4° (in Wasser; c = 0,55), —22,6° (in 0,05 n-Salzsäure; c = 0,55), —30,8° (in 1,5 n-Salzsäure; c = 0,55), —29,8° (in 0,25 n-Natronlauge; c = 0,55). — $C_5H_9O_4N+HCl$. Täfelchen.

d) ***Inakt. Asparaginsäure, dl-Asparaginsäure (Asparacemsäure)*** $C_4H_7O_4N = HO_2C\cdot CH(NH_2)\cdot CH_2\cdot CO_2H$ *(S. 483)*. *B.* Aus „Asparagindicarbonsäure-tetraäthylester" (S. 542) durch Kochen mit 2 n-Salzsäure (Philippi, Uhl, *M.* **34**, 728). — Einfluß auf die Inversion von Saccharoselösungen: Radlberger, Siegmund, *C.* **1914** I, 1556. Gärende Hefe zerstört beide optischen Komponenten gleich stark (Ehrlich, *Bio. Z.* **63**, 396). Asparaginsäure liefert bei der Einw. von Fäulnisbakterien Ameisensäure, Propionsäure und Bernsteinsäure (Neuberg, *C.* **1910** I, 1129). — $C_4H_7O_4N+HCl$. Erweicht bei 178° unter Gasentwicklung, verändert sich dann bis 280° nicht mehr (Ph., U.). — **Pikrolonat** $C_4H_7O_4N+C_{10}H_8O_5N_4$. Schwärzt sich bei 130° (Levene, van Slyke, *J. biol. Chem.* **12**, 131).

dl-Asparaginsäure-β-monoäthylester $C_6H_{11}O_4N$ = $HO_2C \cdot CH(NH_2) \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ *(S. 484)*. Elektrische Leitfähigkeit in Wasser bei 25°: WEGSCHEIDER, *M.* **37**, 248.

dl-Asparaginsäure-diäthylester $C_8H_{15}O_4N$ = $C_2H_5 \cdot O_2C \cdot CH(NH_2) \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ *(S. 484)*. *B.* {Neben inakt. Iminodibernsteinsäuretetraäthylester ... (STADNIKOW, ... *C.* **1909** II, 1988}; *B.* **44**, 48).

Inakt. 1-Amino-äthan-dicarbonsäure-(1.2)-monoamid, dl-Asparaginsäure-α-monoamid, dl-α-Asparagin $C_4H_8O_3N_2$ = $H_2N \cdot CO \cdot CH(NH_2) \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ *(S. 484)*. — $AgC_4H_7O_3N_2$. Krystalle; F: 182—183° (Zers.); löslich in heißem, sehr wenig löslich in kaltem Wasser, unlöslich in absol. Alkohol; zersetzt sich beim Erhitzen mit Wasser (ABDERHALDEN, KAUTZSCH, *H.* **78**, 125).

Inakt. Dimethylaminobernsteinsäuredimethylester $C_8H_{15}O_4N$ = $CH_3 \cdot O_2C \cdot CH[N(CH_3)_2] \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot CH_3$. *B.* Aus dl-Brombernsteinsäuredimethylester und wäßr. Dimethylamin unter Kühlung (CURTIUS, *J. pr.* [2] **95**, 345). — Krystallinische Masse. F: 32°. Kp_{18}: 115°.

Inakt. Dimethylaminobernsteinsäuredihydrazid $C_6H_{15}O_2N_5$ = $H_2N \cdot NH \cdot CO \cdot CH[N(CH_3)_2] \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot NH_2$. *B.* Aus inakt. Dimethylaminobernsteinsäuredimethylester und Hydrazinhydrat in Alkohol beim Erwärmen (CURTIUS, *J. pr.* [2] **95**, 346). — Nadeln (aus Alkohol). F: 147°. Löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Äther. — $C_6H_{15}O_2N_5 + 3HCl$. Zerfließliches Pulver. F: 128°. Liefert bei aufeinanderfolgender Einw. von salpetriger Säure und Alkohol ein Produkt (Aminoacetaldehyd?), das mit Phenylhydrazin das Phenylosazon des Glyoxals liefert.

Inakt. N.N'-Diisopropyliden-dimethylaminobernsteinsäuredihydrazid $C_{12}H_{23}O_2N_5$ = $(CH_3)_2C:N \cdot NH \cdot CO \cdot CH[N(CH_3)_2] \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot N:C(CH_3)_2$. Nadeln (aus Aceton); F: 137°; leicht löslich in Alkohol, schwer in Benzol und Ligroin (CURTIUS, *J. pr.* [2] **95**, 347).

Inakt. [Chloracetyl-asparagyl]-bis-glycin $C_{10}H_{14}O_7N_3Cl$ = $HO_2C \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH(NH \cdot CO \cdot CH_2Cl) \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. *B.* Aus Chloracetylasparagyl-bis-glycinäthylester durch Verseifung mit verd. Natronlauge (E. FISCHER, FIEDLER, *A.* **375**, 193). — Nadeln oder Prismen (aus 7 Tln. heißem Wasser) mit 1 Mol Wasser, das im Vakuum über H_2SO_4 entweicht. F: ca. 142—143° (korr.; Zers.). Ziemlich löslich in Alkohol, sehr wenig in Essigester und Äther. — Die wäßr. Lösung reagiert stark sauer.

Inakt. [Chloracetyl-asparagyl]-bis-glycinäthylester $C_{14}H_{22}O_7N_3Cl$ = $C_2H_5 \cdot O_2C \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH(NH \cdot CO \cdot CH_2Cl) \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Aus dem aus Chloracetyl-l-asparaginsäure und PCl_5 gewonnenen Chlorid und Glycinäthylester (E. FISCHER, FIEDLER, *A.* **375**, 190). — Nadeln (aus heißem Essigester). F: 176—177° (korr.) nach vorherigem Sintern. Ziemlich löslich in heißem Wasser, sehr wenig in Äther.

Inakt. N.N'-Oxalyl-bis-asparaginsäurediäthylester $C_{18}H_{28}O_{10}N_2$ = $C_2H_5 \cdot O_2C \cdot CH_2 \cdot CH(CO_2 \cdot C_2H_5) \cdot NH \cdot CO \cdot CO \cdot NH \cdot CH(CO_2 \cdot C_2H_5) \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Durch Erhitzen von 2 Mol salzsaurem Asparaginsäurediäthylester mit 1 Mol Oxalylchlorid in trocknem Benzol (BORNWATER, *R.* **36**, 256). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 108,5°.

Inakt. Imino-dibernsteinsäuretetraäthylester $C_{16}H_{27}O_8N$ = $HN[CH(CO_2 \cdot C_2H_5) \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5]_2$ *(S. 486)*. *B.* {Neben ... (STADNIKOW, ... *C.* **1909** II, 1988}; *B.* **44**, 48). — Löslich in Alkohol und Äther, unlöslich in Wasser.

Inakt. [Glycyl-asparagyl]-bis-glycin $C_{10}H_{16}O_7N_4$ = $HO_2C \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH(NH \cdot CO \cdot CH_2 \cdot NH_2) \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. *B.* Aus inakt. [Chloracetyl-asparagyl]-bis-glycin und 25%igem wäßr. Ammoniak (E. FISCHER, FIEDLER, *A.* **375**, 194). — Nädelchen (aus 10 Tln. Wasser). F: ca. 201—203° (korr.) nach vorherigem Sintern. Leicht löslich in heißem Wasser, sehr wenig in Alkohol und Aceton. Die wäßr. Lösung reagiert sauer.

„α-Asparagylasparaginsäure" $C_8H_{12}O_7N_2$ = $HO_2C \cdot CH_2 \cdot CH(CO_2H) \cdot NH \cdot CO \cdot CH(NH_2) \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. *B.* Bei der Einw. von Barytwasser auf den Dimethylester der 2.5-Dioxo-piperazin-diessigsäure-(3.6) (FISCHER, KOENIGS, *B.* **40**, 2049, 2060; vgl. a. RAVENNA, *G.* **51** II, 281; *R. A. L.* [5] **30** II, 425). — Amorphes Pulver; zersetzt sich bei ca. 120°. Sehr leicht löslich in Wasser, fast unlöslich in absol. Alkohol. — Liefert beim Erhitzen im Rohr auf 210° das Dilactam der 2.5-Dioxo-piperazin-diessigsäure-(3.6) (R.). Gibt in wäßr. Lösung mit Bleiacetat einen Niederschlag, der in überschüssiger Bleiacetatlösung sehr leicht löslich ist (R.). Gibt mit $CuSO_4$ in Gegenwart von KOH in wäßr. Lösung Blaufärbung (R.).

„β-Asparagylasparaginsäure" $C_8H_{12}O_7N_2$ = $HO_2C \cdot CH_2 \cdot CH(CO_2H) \cdot NH \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH(NH_2) \cdot CO_2H$. *B.* Bei längerem Kochen der wäßr. Lösung von l-β-Asparagin (RAVENNA, BOSINELLI, *G.* **49** II, 309; **50** I, 282; *R. A. L.* [5] **28** II, 113; **29** I, 279; R., *G.* **51** II, 281; *R. A. L.* [5] **30** II, 424). Bei der Einw. von Barytwasser auf das Dilactam der 2.5-Dioxo-piperazin-diessigsäure-(3.6) (R.). — Amorphes Pulver; zersetzt sich bei ca. 120°. Sehr leicht löslich in Wasser, unlöslich in organischen Lösungsmitteln. — Liefert beim Erhitzen im

Rohr auf 210° das Dilactam der 2.5-Dioxo-piperazin-diessigsäure-(3.6). Gibt in wäßr. Lösung mit Bleiacetat einen Niederschlag, der in überschüssiger Bleiacetatlösung schwer löslich ist. Gibt mit $CuSO_4$ in Gegenwart von KOH in wäßr. Lösung Biuretreaktion. — $CuC_8H_{10}O_7N_2$. Blaue amorphe Masse; sehr wenig löslich in Wasser (R., B.). — $Ag_2C_8H_{10}O_7N_2$. Zersetzlicher Niederschlag, fast unlöslich (R., B.).

meso-1.2-Diamino-äthan-dicarbonsäure-(1.2), meso-α.α'-Diamino-bernsteinsäure

$C_4H_8O_4N_2 = HO_2C\cdot C(H)(NH_2)—C(H)(NH_2)\cdot CO_2H$.

N.N'-Dipropyl-mesodiaminobernsteinsäure $C_{10}H_{20}O_4N_2 = CH_3\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot NH\cdot CH(CO_2H)\cdot CH(CO_2H)\cdot NH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_3$. *B.* Aus Mesodibrombernsteinsäure und Propylamin in siedender alkoh. Lösung (FRANKLAND, SMITH, *Soc.* **101**, 58). — Tafeln (aus Wasser). Zersetzt sich bei 278°. Unlöslich in Alkohol und Äther, schwer löslich in heißem Wasser. — $CuC_{10}H_{18}O_4N_2$. Hellblaues Pulver. Wird bei ca. 230° rot und zersetzt sich bei 262—263°. Unlöslich in Wasser und organischen Lösungsmitteln. — $C_{10}H_{20}O_4N_2 + HCl$. Nadeln (aus salzsäurehaltigem Alkohol). F: 187° (Zers.). Leicht löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol und Äther.

N.N'-Bis-[β.γ-dibrom-propyl]-mesodiaminobernsteinsäure $C_{10}H_{16}O_4N_2Br_4 = CH_2Br\cdot CHBr\cdot CH_2\cdot NH\cdot CH(CO_2H)\cdot CH(CO_2H)\cdot NH\cdot CH_2\cdot CHBr\cdot CH_2Br$. *B.* Aus N.N'-Diallyl-mesodiaminobernsteinsäure und Brom in konz. Bromwasserstoffsäure (FRANKLAND, SMITH, *Soc.* **101**, 1727). — Amorph. Zersetzt sich bei 104°. Unlöslich in Wasser und organischen Lösungsmitteln. — Zersetzt sich beim Erhitzen mit Wasser, Alkohol oder Säuren unter Abspaltung von CO_2 und Dibrompropylamin.

N.N'-Dibutyl-mesodiaminobernsteinsäure $C_{12}H_{24}O_4N_2 = CH_3\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot NH\cdot CH(CO_2H)\cdot CH(CO_2H)\cdot NH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_3$. *B.* Aus Mesodibrombernsteinsäure und Butylamin in siedender alkoh. Lösung (FRANKLAND, SMITH, *Soc.* **101**, 60). — Krystalle (aus verd. Salzsäure). Zersetzt sich bei 289—290°. Schwer löslich in heißem Wasser, unlöslich in Alkohol und Äther. — $CuC_{12}H_{22}O_4N_2$. Hellblaues Pulver. Wird bei 230—235° rot, zersetzt sich bei 265—267°. Unlöslich in Wasser und organischen Lösungsmitteln. — $C_{12}H_{24}O_4N_2 + HCl$. Tafeln (aus salzsäurehaltigem Alkohol). Zersetzt sich bei 195—196°. Leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol, unlöslich in Äther.

N.N'-Diallyl-mesodiaminobernsteinsäure $C_{10}H_{16}O_4N_2 = CH_2:CH\cdot CH_2\cdot NH\cdot CH(CO_2H)\cdot CH(CO_2H)\cdot NH\cdot CH_2\cdot CH:CH_2$. *B.* Aus Mesodibrombernsteinsäure und Allylamin beim Erhitzen in Alkohol (FRANKLAND, SMITH, *Soc.* **101**, 1725). — Tafeln (aus Wasser). Zersetzt sich bei 266°. Unlöslich in Alkohol und Äther, schwer löslich in heißem Wasser. — $CuC_{10}H_{14}O_4N_2$. Zersetzt sich bei 262—263°. — $C_{10}H_{16}O_4N_2 + HCl$. Tafeln (aus salzsäurehaltigem Alkohol). F: 176° (Zers.). Leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol, unlöslich in Äther.

N.N'-Dinitroso-N.N'-dipropyl-mesodiaminobernsteinsäure $C_{10}H_{18}O_6N_4 = CH_3\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot N(NO)\cdot CH(CO_2H)\cdot CH(CO_2H)\cdot N(NO)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_3$. *B.* Aus N.N'-Dipropyl-mesodiaminobernsteinsäure und salpetriger Säure (FRANKLAND, SMITH, *Soc.* **101**, 59). — Nadeln. F: 157° (Zers.). Unlöslich in kaltem Wasser, sehr leicht löslich in Alkohol und Äther.

N.N'-Dinitroso-N.N'-dibutyl-mesodiaminobernsteinsäure $C_{12}H_{22}O_6N_4 = CH_3\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot N(NO)\cdot CH(CO_2H)\cdot CH(CO_2H)\cdot N(NO)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_3$. *B.* Aus N.N'-Dibutyl-mesodiaminobernsteinsäure und salpetriger Säure (FRANKLAND, SMITH, *Soc.* **101**, 61). — Nadeln. F: 147° (Zers.). Unlöslich in kaltem Wasser, sehr leicht löslich in Alkohol und Äther.

N-Nitroso-N.N'-diallyl-mesodiaminobernsteinsäure $C_{10}H_{15}O_5N_3 = CH_2:CH\cdot CH_2\cdot N(NO)\cdot CH(CO_2H)\cdot CH(CO_2H)\cdot NH\cdot CH_2\cdot CH:CH_2$. *B.* Aus N.N'-Diallyl-mesodiaminobernsteinsäurehydrochlorid und $AgNO_2$ in Wasser (FRANKLAND, SMITH, *Soc.* **101**, 1726). — Prismen (aus Wasser). F: 167° (Zers.). Unlöslich in Alkohol und Äther, schwer löslich in Wasser.

2. ***Aminoderivat der Äthan-dicarbonsäure-(1.1)*** $C_4H_6O_4 = CH_3\cdot CH(CO_2H)_2$.

1-Amino-äthan-dicarbonsäure-(1.1), Amino-methylmalonsäure, α-Amino-isobernsteinsäure, α-Isoasparaginsäure $C_4H_7O_4N = CH_3\cdot C(NH_2)(CO_2H)_2$ *(S. 488)*. *B.* Aus Methylbrommalonsäure und methylalkoholischem Ammoniak bei Zimmertemperatur (LUTZ, Ж. **41**, 1520; *C.* **1910** I, 907). — Explodiert bei ca. 250°.

3. Aminoderivate der Dicarbonsäuren $C_5H_8O_4$.

1. ***Aminoderivate der Propan-dicarbonsäure-(1.3)*** $C_5H_8O_4 = HO_2C\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO_2H$.

1-Amino-propan-dicarbonsäuren-(1.3), α-Amino-glutarsäuren, Glutaminsäuren $C_5H_9O_4N = HO_2C \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(NH_2) \cdot CO_2H$.

a) ***Rechtsdrehende α-Amino-glutarsäure, d-Glutaminsäure*** $C_5H_9O_4N = HO_2C \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(NH_2) \cdot CO_2H$ *(S. 488)*. *V.* In Tomatenkonserven (MONTI, *C.* **1912** I, 501). Über Vorkommen im getrockneten Kabeljau (Gadus Brandtii) vgl. YOSHIMURA, KANAI, *H.* **88**, 351. Das japanische Genußmittel Ajinomoto besteht überwiegend aus dem Mononatriumsalz der Glutaminsäure (Organic Syntheses **5** [New York 1925], S. 66). — *B.* Durch Einw. von starker Salzsäure auf linksdrehende α-Pyrrolidon-α'-carbonsäure (ABDERHALDEN, KAUTZSCH, *H.* **64**, 457; **68**, 496; STANĚK, *C.* **1912** II, 1770; FOREMAN, *Biochem. J.* **8**, 491). Über Ausbeuten an Glutaminsäure bei der Hydrolyse von Eiweißstoffen vgl. die Zusammenstellungen in E. ABDERHALDEN, Biochemisches Handlexikon, Bd. IV [Berlin 1911], S. 607; Bd. IX [1915], S. 115; Bd. XI [1924], S. 137; F. HOPPE-SEYLER, H. THIERFELDER, Handbuch der physiologisch- und pathologisch-chemischen Analyse, 9. Aufl. [Berlin 1924], S. 596, 598.

Darstellung; Eigenschaften.

Man verarbeitet 4 kg Weizenmehl mit 3 l Wasser zu einem steifen Teig, läßt 15 bis 20 Minuten stehen und wäscht dann die Stärke durch leichtes Kneten in fließendem Wasser von 20—25° aus (25—35 Minuten). Das zurückbleibende Gluten (ca. 1300 g) erwärmt man auf dem Wasserbade mit 1600 cm³ Salzsäure (D: 1,19), bis die Purpurfärbung verschwindet und erhitzt dann ca. 18 Stdn. zum gelinden Sieden. Die heiße Lösung wird filtriert, der schwarze Rückstand von Melanin mit ca. 200 cm³ Wasser ausgewaschen und das Filtrat unter vermindertem Druck auf ca. 1,5 l eingedampft; beim Abkühlen krystallisiert Glutaminsäurehydrochlorid aus; weitere Krystallisationen erhält man durch Eindampfen der Mutterlauge auf 500—600 cm³, Abkühlen und Behandlung des Filtrats von dieser Krystallisation mit Chlorwasserstoff unter Kühlung mit Eis-Kochsalz-Gemisch. Reinigung erfolgt durch Waschen mit chlorwasserstoffgesättigtem 95%igem Alkohol, Erwärmen der Lösung in möglichst wenig heißem Wasser mit Entfärbungskohle, Sättigen mit Chlorwasserstoff unter Eiskühlung und Auswaschen der Krystalle mit alkoh. Salzsäure und mit Äther (Organic Syntheses **5** [New York 1925], S. 63). Zur Darstellung durch Hydrolyse von Weizenkleber mit Salzsäure vgl. ferner CORTI, D.R.P. 301499; *C.* **1918** I, 53; *Frdl.* **13**, 203. Darstellung durch Hydrolyse von Casein mit Salzsäure: SIEGFRIED, SCHUTT, *H.* **81**, 263; KRAUSS, *Am. Soc.* **39**, 1429. Darstellung aus Ajinomoto (s. o.): Organic Syntheses **5**, S. 66. Darstellung aus Melasse-Abfallauge und Schlempe: STOLTZENBERG, *B.* **45**, 2248; **46**, 557; *C.* **1914** I, 22; EHRLICH, *B.* **45**, 2412; URBAN, *C.* **1913** I, 1816; ANDRLÍK, *C.* **1915** II, 265; Melasse-Schlempe, G. m. b. H., D.R.P. 280824; *C.* **1915** I, 31; *Frdl.* **12**, 100; vgl. E. ABDERHALDEN, Biochemisches Handlexikon, Bd. XI [Berlin 1924], S. 138. Reindarstellung über das Bariumsalz der N-Carboxy-d-glutaminsäure und das saure Ammoniumsalz: SIEGFRIED, SCHUTT, *H.* **81**, 264.

F: 224—225° (korr.; Zers.) (ABDERHALDEN, KAUTZSCH, *H.* **64**, 450), 222—223° (korr.; Zers.) (SIEGFRIED, SCHUTT, *H.* **81**, 266). Verbrennungswärme bei konstantem Druck: 3662 cal/g (EMERY, BENEDICT, *C.* **1911** II, 1461). $[\alpha]_D^{18}$: +10,3° (in Wasser; p = 1); $[\alpha]_D^{25}$: +11,0° (in Wasser; p = 1,5); $[\alpha]_D^{18}$: +10,3° (in Wasser; p = 3); $[\alpha]_D^{18}$: +31,7° (in 1n-Salzsäure; p = 9) (CLOUGH, *Soc.* **113**, 553); $[\alpha]_D$: +28,88° (in 5n-Salzsäure; p = 5) (A., K., *H.* **68**, 497); $[\alpha]_D^{20}$: +34,89° (in 10%iger Salzsäure; c = 1,5) (S., SCH., *H.* **81**, 266). Einfluß von Salzsäure, Essigsäure, Chloressigsäure und Natronlauge auf das Drehungsvermögen: WOOD, *Soc.* **105**, 1991. Drehung bei verschiedenen Temperaturen und Rotationsdispersion in wäßriger und salzsaurer Lösung: CL.; Rotationsdispersion in alkal. Lösung: CL.; KARRER, KAASE, *Helv.* **2**, 447. Löslichkeit in Wasser bei 20°: 0,67 g in 100 cm³ (PFEIFFER, WÜRGLER, *H.* **97**, 147); löslich in 9 Tln. heißem Wasser (SCHEERMESSER, *C.* **1915** II, 958). Die Löslichkeit in Wasser wird durch LiCl, KCl und KNO_3 erhöht (PF., W.). Aussalzbarkeit durch $(NH_4)_2SO_4$: SCH. Die elektrische Leitfähigkeit einer wäßr. Lösung wird durch Borsäure vermindert (BÖESEKEN, *R.* **37**, 148). Die wäßr. Lösung wirkt hydrolytisch auf verschiedene Ester (FALK, NELSON, *Am. Soc.* **34**, 839; HAMLIN, *Am. Soc.* **35**, 625).

Chemisches und biochemisches Verhalten; Analytisches.

In Wasser gelöste Glutaminsäure zersetzt sich im Sonnenlicht langsam unter Bildung von Propionaldehyd, NH_3 und CO_2 (GANASSINI, *C.* **1913** I, 153). Glutaminsäure zerfällt bei 150—160° in Wasser und linksdrehende Pyrrolidoncarbonsäure (Syst. No. 3366) (MENOZZI, APPIANI, *G.* **24** I, 373; ABDERHALDEN, KAUTZSCH, *H.* **68**, 491); beim Erhitzen auf 180—220° erhält man inakt. Pyrrolidoncarbonsäure (AB., K., *H.* **68**, 494); in manchen Fällen tritt beim Erhitzen von Glutaminsäure eine rechtsdrehende Pyrrolidoncarbonsäure auf (AB., K., *H.* **64**, 457; **68**, 496). Bei längerem Erwärmen von wäßr. Glutaminsäurelösung entsteht linksdrehende Pyrrolidoncarbonsäure (FOREMAN, *Biochem. J.* **8**, 487). Salze der linksdrehenden Pyrrolidon-

carbonsäure entstehen beim Erhitzen von trocknem glutaminsaurem Calcium oder Barium (AB., K., *H.* **64**, 452) und beim Erhitzen von Glutaminsäure mit überschüssigem CaO und Wasser auf 140—145° (F., *Biochem. J.* **8**, 481). {Durch Erhitzen mit Barytwasser auf 150—160° ... (M., APP., *G.* **24** I, 383; E. FISCHER, KROPP, STAHLSCHMIDT, *A.* **365**, 183)}; vgl. STANĚK, *C.* **1912** II, 1769. Glutaminsäure gibt bei der Oxydation mit 1 Mol p-Toluolsulfonchloramid-natrium β-Aldehydo-propionsäure, mit 2 Mol p-Toluolsulfonchloramid-natrium β-Cyan-propionsäure und wenig Bernsteinsäure (DAKIN, *Biochem. J.* **11**, 84). Liefert mit salpetriger Säure linksdrehende α-Oxy-glutarsäure (RITTHAUSEN, *J. pr.* [1] **103**, 239; DITTMAR, *J. pr.* [2] **5**, 341; MARKOWNIKOW, *A.* **182**, 348; E. FISCHER, MORESCHI, *B.* **45**, 2449), mit Nitrosylchlorid in konz. Salzsäure linksdrehende α-Chlor-glutarsäure (F., Mo.; vgl. JOCHEM, *H.* **31**, 124). Über ein bei der Elektrolyse einer mit $NaNO_2$ versetzten alkal. Lösung von Glutaminsäure entstehendes Produkt vgl. KRAUSS, *Am. Soc.* **39**, 1430. Veresterung von Glutaminsäure durch methylalkoholische Salzsäure und Diazomethan: HERZIG, LANDSTEINER, *M.* **39**, 278. Versuche zur Methylierung mit Dimethylsulfat: ENGELAND, *B.* **43**, 2663; NOVÁK, *B.* **45**, 848. — Einw. von Metaphosphorsäureäthylester in siedender Chloroform-Lösung: LANGHELD, *B.* **44**, 2086; vgl. PLIMMER, BURCH, *Soc.* **1929**, 292, 300. Über Bildung von Huminsubstanzen („Melanoidinen") beim Erhitzen mit wäßr. Glucoselösung vgl. MAILLARD, *C. r.* **154**, 66; *A. ch.* [9] **5**, 301. Glutaminsäure gibt bei Einw. von KCNO in wäßr. Lösung und folgendem Kochen mit 10%iger Salzsäure linksdrehende Hydantoin-[β-propionsäure]-(5) (DAKIN, *Am.* **44**, 58; *Biochem. J.* **13**, 406). Das Kaliumsalz gibt mit Phenylsenföl in wäßrig-alkoholischer Lösung 3-Phenyl-2-thio-hydantoin-[β-propionsäure]-(5) (BRAUTLECHT, *J. biol. Chem.* **10**, 146). Beim Erwärmen von Glutaminsäure mit Chinolin entsteht eine dunkelviolette Lösung (ABDERHALDEN, KAUTZSCH, *H.* **68**, 496). — Glutaminsäure wird durch gärende Hefe in Bernsteinsäure verwandelt (EHRLICH, *Bio. Z.* **18**, 391; PRINGSHEIM, *C.* **1910** II, 101); Aspergillus niger bildet keine Bernsteinsäure (P.). Gewisse Fäulniserreger führen Glutaminsäure in γ-Amino-buttersäure über (ACKERMANN, *H.* **69**, 279; ABDERHALDEN, FROMME, HIRSCH, *H.* **85**, 132; vgl. AB., KAUTZSCH, *H.* **81**, 294).

Nachweis auf Grund der Farbreaktion mit Ninhydrin: ABDERHALDEN, SCHMIDT, *H.* **85**, 146; colorimetrische Bestimmung auf Grund dieser Reaktion: HARDING, MAC LEAN, *J. biol. Chem.* **20**, 217. Verluste bei der Bestimmung durch Veresterung und nachfolgende Verseifung: ABDERHALDEN, WEIL, *H.* **74**, 445; **77**, 69. Quantitative Bestimmung in Protein-Hydrolysaten auf Grund der Fällbarkeit des Calciumsalzes durch Alkohol: FOREMAN, *Biochem. J.* **8**, 463, 481. Glutaminsäure wird in Sodalösung durch Mercuriacetat gefällt und läßt sich aus dem Niederschlag durch H_2S wieder abscheiden (NEUBERG, KERB, *Bio. Z.* **40**, 508). Trennung von Pyrrolidoncarbonsäure durch Behandlung der Lösung in Barytwasser mit CO_2: ABDERHALDEN, KAUTZSCH, *H.* **68**, 497.

Salze der d-Glutaminsäure.

$NH_4C_5H_8O_4N + H_2O$. Prismen (SIEGFRIED, SCHUTT, *H.* **81**, 264). — $(NH_4)_2C_5H_7O_4N$. Sintert bei 110—115° unter Abgabe von 1 Mol NH_3, schmilzt bei langsamem Erhitzen bei ca. 177° unter Zersetzung (ABDERHALDEN, KAUTZSCH, *H.* **78**, 342). — $NaC_5H_8O_4N$ (bei 100° getrocknet). Krystalle (aus wäßr. Methanol). Sehr hygroskopisch, sehr leicht löslich in Wasser, sehr wenig in Alkohol (A., KAU., *H.* **64**, 450). — $KC_5H_8O_4N$. Sehr leicht löslich in Wasser (A., KAU., *H.* **64**, 454). — $CuC_5H_7O_4N + \frac{1}{2}H_2O$ (bei 100° getrocknet). Grünblau, amorph (A., KAU., *H.* **64**, 454). Lichtabsorption der wäßr. Lösung des Kupfersalzes: KOBER, HAW, *Am. Soc.* **38**, 464. Verhalten gegen Natronlauge: KOBER, SUGIURA, *J. biol. Chem.* **13**, 6. — $Ca(C_5H_8O_4N)_2 + 3H_2O$. Amorph. Leicht löslich in Wasser, kaum in Alkohol; wird bei 100° langsam wasserfrei (A., KAU., *H.* **64**, 451). Gibt bei 180—185° pyrrolidoncarbonsaures Calcium. — $Ba(C_5H_8O_4N)_2 + H_2O$. Nadeln (aus verd. Alkohol). Sehr hygroskopisch, sehr leicht löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol und Äther (A., KAU., *H.* **64**, 453). Geht bei 160° in pyrrolidoncarbonsaures Barium über. — $BaC_5H_7O_4N + 6H_2O$. Ist in wäßr. Lösung weitgehend zu $Ba(OH)_2$ und $Ba(C_5H_8O_4N)_2$ hydrolysiert (SIE., SCH., *H.* **81**, 262). — $Zn(C_5H_8O_4N)_2 + ZnO$. Krystalle (A., KAU., *H.* **68**, 501). — $HgC_5H_7O_4N$. Sandiges Krystallpulver. Zersetzt sich bei 208—209° (A., KAU., *H.* **78**, 334). In heißem Wasser leicht löslich; 100 g Wasser lösen bei 22—23° 0,02 g. — $Pb(C_5H_8O_4N)_2 + H_2O$. Hygroskopisch, sehr leicht löslich in Wasser, sehr wenig in Alkohol; wird bei 100° wasserfrei (A., KAU., *H.* **64**, 455). — $Fe(C_5H_8O_4N)_2$. *B.* Durch Erhitzen von wäßr. Glutaminsäurelösung mit Eisenspänen im CO_2-Strom (HOFFMANN-LA ROCHE & Co., D. R. P. 264390; *C.* **1913** II, 1263; *Frdl.* **11**, 1156). Leicht löslich in Wasser, in trocknem Zustande luftbeständig; die wäßr. Lösung färbt sich an der Luft dunkel. — Versuche zur Darstellung von Ferrisalzen: A., KAU., *H.* **64**, 455. — Brucinsalze $C_{23}H_{26}O_4N_2 + C_5H_9O_4N$. Prismen (aus Methanol). Zersetzt sich langsam von 170° an, ist bei 240° noch nicht geschmolzen (DAKIN, *Biochem. J.* **13**, 422). Sehr wenig löslich in Alkoholen. $[\alpha]_D^{20}$: —23,0° (in Wasser; c = 2). — $C_{23}H_{26}O_4N_2 + C_5H_9O_4N + 5{,}5\,H_2O$. Prismatische Nadeln (aus Wasser). Erweicht bei 96°, F: ca. 101° (D.). Leicht löslich

in heißem Methanol, schwerer in Alkohol und Butylalkohol. — Strychninsalz $C_{21}H_{22}O_2N_2 + C_5H_9O_4N$. Prismen (aus absol. Alkohol). F: ca. 225—230° (Zers.) (D.). Sehr leicht löslich in Wasser, unlöslich in Alkoholen. $[\alpha]_D^{20}$: —25,5° (in Wasser; c = 2).

$C_5H_9O_4N + HCl$. Krystallographisches: KAPLANOVA, C. 1917 II, 453. F: ca. 202° (Zers.), bei raschem Erhitzen ca. 210° (Zers.) (ABDERHALDEN, KAUTZSCH, H. 64, 450) bezw. 213° (korr.) (STOLTZENBERG, B. 46, 558). D: 1,525 (KAP.). Drehungsvermögen s. S. 537. Löslichkeit in Wasser bei 0—100°: ST., B. 45, 2249. Einfluß von Glutaminsäurehydrochlorid auf die Verdauung von Fibrin und Eialbumin durch Pepsin: LONG, Am. Soc. 37, 1340. — $C_5H_9O_4N +$ HBr. Krystallographisches: KAP. D: 1,790 (KAP.). — Hydrojodid. Rhombisch; D: 1,982 (KAP.). — Phosphorwolframat. Vgl. darüber BARBER, M. 27, 397; LEVENE, BEATTY, H. 47, 150; DRUMMOND, Biochem. J. 12, 22. — Pikrolonat $C_5H_9O_4N + C_{10}H_8O_5N_4$. F: 183° bis 184° (Zers.) (LEVENE, VAN SLYKE, J. biol. Chem. 12, 132).

[d-Glutaminsäure]-diäthylester $C_9H_{17}O_4N = C_2H_5 \cdot O_2C \cdot CH(NH_2) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ *(S. 491)*. Geht bei der Destillation unter vermindertem Druck teilweise in Pyrrolidoncarbonsäureäthylester über (E. FISCHER, BOEHNER, B. 44, 1335; ABDERHALDEN, WEIL, H. 74, 459). Gibt beim Erhitzen auf 150—160° (F., B.) und beim Kochen mit Wasser (A., W., H. 74, 457) Pyrrolidoncarbonsäure.

[d-Glutaminsäure]-monoamid, Glutamin $C_5H_{10}O_3N_2 = HO_2C \cdot CH(NH_2) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH_2$ [1]) *(S. 491)*. *V.* In Iris pseudacorus, Rumex acetosa und Rheum officinale (STIEGER, H. 86, 261). Über Vorkommen von Glutamin im Zuckerrübensaft vgl. SMOLENSKI, C. 1911 I, 518; 1912 II, 769. In Blättern von Paeonia officinalis (ST.). Im Wurzelstock von Cochlearia armoracia (ST.). Im unreifen Samen von Pisum sativum (SCHULZE, WINTERSTEIN, H. 65, 449; L. V. St. 73, 59). In Weinblättern (DELEANO, H. 80, 89). In der Wurzel von Daucus carota (ST.). In etiolierten Keimlingen von Daucus carota und Borago officinalis (ST.). In unreifen Tomaten (ST.). — $[\alpha]_D^{20}$: +6,4° bis +7,0° (in Wasser; p = 4); $[\alpha]_D^{20}$: +31,2° bis +32,5° (in 5%iger Salzsäure; p = 7—8) (SCHULZE, TRIER, B. 45, 258). — Zersetzt sich beim Kochen der wäßr. Lösung unter Bildung von glutaminsaurem Ammonium und läßt sich deshalb durch Umkrystallisieren aus Wasser nicht frei von Glutaminsäure erhalten (SCH., TR.). Über NH_3-Abspaltung durch 20%ige Salzsäure unter verschiedenen Bedingungen vgl. THIERFELDER, v. CRAMM, H. 105, 80. — Glutamin gibt mit Ninhydrin eine blaue Färbung (RUHEMANN, Soc. 99, 799).

Chloracetyl-d-glutamin $C_7H_{11}O_4N_2Cl = CH_2Cl \cdot CO \cdot NH \cdot CH(CO_2H) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH_2$. *B.* Aus d-Glutamin in 1n-Natronlauge und Chloracetylchlorid in Äther unter Eiskühlung (THIERFELDER, v. CRAMM, H. 105, 62). — Nadeln (aus Essigester). F: 130—132° bei langsamem Erhitzen. Löslich in Wasser, Alkohol und Aceton, schwer löslich in heißem Essigester, unlöslich in Äther und Chloroform. $[\alpha]_D^{18}$: —10,45° (in Wasser; p = 8,4).

Chloracetyl-d-glutaminyl-glycin $C_9H_{14}O_5N_3Cl = CH_2Cl \cdot CO \cdot NH \cdot CH(CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO_2H) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH_2$. *B.* Beim Verseifen des Chloracetyl-d-glutaminyl-glycinäthylesters mit Natronlauge (THIERFELDER, v. CRAMM, H. 105, 68). — Säulen und Nadeln (aus wasserfreiem Alkohol). F: 162—163° bei langsamem Erhitzen. Leicht löslich in Wasser.

Chloracetyl-d-glutaminyl-glycinäthylester $C_{11}H_{18}O_5N_3Cl = CH_2Cl \cdot CO \cdot NH \cdot CH(CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH_2$. *B.* Man setzt Chloracetyl-d-glutamin mit Acetylchlorid und PCl_5 um und läßt das Reaktionsprodukt auf salzsauren Glycinäthylester in Chloroform einwirken (THIERFELDER, v. CRAMM, H. 105, 66). — Stäbchen und Nadeln (aus wasserfreiem Methanol). F: 198°. Löslich in Wasser, heißem Alkohol und Aceton.

[d-α-Brom-propionyl]-d-glutamin $C_8H_{13}O_4N_2Br = CH_3 \cdot CHBr \cdot CO \cdot NH \cdot CH(CO_2H) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH_2$. *B.* Aus d-Glutamin und d-α-Brom-propionylchlorid in alkal. Lösung (THIERFELDER, v. CRAMM, H. 105, 70). — Krystalle (aus Wasser). F: 156—157°. Löslich in Wasser, Alkohol und Methanol. 100 cm³ Essigester lösen bei Siedetemperatur 0,59 g, bei ca. 0° 0,26 g. $[\alpha]_D^{19}$: +9,3° (in Methanol; p = 11).

[l-α-Brom-propionyl]-d-glutamin $C_8H_{13}O_4N_2Br = CH_3 \cdot CHBr \cdot CO \cdot NH \cdot CH(CO_2H) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH_2$. *B.* Aus d-Glutamin und l-α-Brom-propionylchlorid in alkal. Lösung (THIERFELDER, v. CRAMM, H. 105, 73). — Nadeln (aus Essigester). F: 132°. Löslich in Wasser, Alkohol und Methanol; schwer löslich in Essigester. $[\alpha]_D^{19}$: —17,42° (in Methanol; p = 15), —17,30° (in Methanol; p = 5,5); aus Wasser umkrystallisierte Substanz gibt bisweilen niedrigere Werte (—16,4° bis —16,6°).

[d-α-Brom-isocapronyl]-d-glutamin $C_{11}H_{19}O_4N_2Br = (CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot CHBr \cdot CO \cdot NH \cdot CH(CO_2H) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH_2$. *B.* Aus d-Glutamin und d-α-Brom-isocapronsäure-

[1]) Zur Konstitution vgl. nach dem Literatur-Schlußtermin des Ergänzungswerkes [1. I. 1920] THIERFELDER, H. 114, 192; KARRER, ESCHER, WIDMER, Helv. 9, 301.

chlorid in alkal. Lösung (THIERFELDER, v. CRAMM, *H.* **105**, 78). Neben einem amorphen Produkt aus d-Glutamin und dl-α-Brom-isocapronsäurechlorid in alkal. Lösung (TH., v. C., *H.* **105**, 75). — Prismen (aus Essigester). F: ca. 150°. $[\alpha]_D^{19}$: +20,8° (in Methanol; p = 6). Leicht löslich in Alkohol, Methanol und heißem Wasser, schwer in kaltem Wasser. 100 cm³ Essigester lösen bei Siedetemperatur 4,75 g, in der Kälte 0,9 g.

Oxalyl-bis-[d-glutaminsäurediäthylester] $C_{20}H_{32}O_{10}N_2$ = $[C_2H_5\cdot O_2C\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH(CO_2\cdot C_2H_5)\cdot NH\cdot CO-]_2$. *B.* Aus d-Glutaminsäurediäthylester und Oxalylchlorid in siedendem Benzol (BORNWATER, *C.* **1911** II, 441; *R.* **31**, 115). — Nadeln (aus Wasser). F: 94,5°.

Carbäthoxy-d-glutaminsäure $C_8H_{13}O_6N$ = $C_2H_5\cdot O_2C\cdot NH\cdot CH(CO_2H)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Aus d-Glutaminsäure und Chlorameisensäureäthylester in alkal. Lösung (ABDERHALDEN, KAUTZSCH, *H.* **68**, 501). — Ölig, wird im Vakuum über H_2SO_4 ziemlich fest. Löslich in Wasser. — $CuC_8H_{11}O_6N$. Grün, amorph. Sehr wenig löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol und Äther. — $Ag_2C_8H_{11}O_6N$. Schwer löslich in Wasser. — $BaC_8H_{11}O_6N + H_2O$ (bei 120°). Löslich in Wasser.

Glycyl-d-glutamin $C_7H_{13}O_4N_3$ = $H_2N\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH\cdot CH(CO_2H)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Aus Chloracetyl-d-glutamin und konzentriertem wäßrigem Ammoniak bei Zimmertemperatur (THIERFELDER, v. CRAMM, *H.* **105**, 64). — Krystalle mit 1 H_2O (aus wäßr. Methanol). Wird bei 105° wasserfrei. Zersetzt sich bei langsamem Erhitzen bei 199—200°. $[\alpha]_D^{18}$: —2,47° (in Wasser; p = 4 für wasserfreie Substanz). Leicht löslich in Wasser. — Verhalten gegen salpetrige Säure: TH., v. CR., *H.* **105**, 65. Hydrolyse durch Salzsäure bei Siedetemperatur und bei 20°: TH., v. CR., *H.* **105**, 81.

Glycyl-d-glutaminyl-glycin $C_9H_{16}O_5N_4$ = $H_2N\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH\cdot CH(CO\cdot NH\cdot CH_2\cdot CO_2H)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Aus Chloracetyl-d-glutaminyl-glycin und konzentriertem wäßrigem Ammoniak bei Zimmertemperatur (THIERFELDER, v. CRAMM, *H.* **105**, 68). — Nadeln (aus wäßr. Alkohol). Zersetzt sich bei langsamem Erhitzen bei 201°. $[\alpha]_D^{18}$: —28,48° (in Wasser; p = 4). Löslich in Wasser. — Verhalten gegen salpetrige Säure: TH., v. CR., *H.* **105**, 70. Hydrolyse durch Salzsäure bei Siedetemperatur und bei 20°: TH., v. CR., *H.* **105**, 81. — Gibt eine blauviolette Biuretreaktion.

[d-Alanyl]-d-glutamin $C_8H_{15}O_4N_3$ = $CH_3\cdot CH(NH_2)\cdot CO\cdot NH\cdot CH(CO_2H)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Aus [d-α-Brom-propionyl]-d-glutamin und konzentriertem wäßrigem Ammoniak auf dem Wasserbad (THIERFELDER, v. CRAMM, *H.* **105**, 72). — Säulen und Prismen (aus wäßr. Alkohol). F: 222° (Zers.). $[\alpha]_D^{18}$: +9,3° (in Wasser; p = 10). Leicht löslich in Wasser, unlöslich in absol. Alkohol.

[l-Alanyl]-d-glutamin $C_8H_{15}O_4N_3$ = $CH_3\cdot CH(NH_2)\cdot CO\cdot NH\cdot CH(CO_2H)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Aus [l-α-Brom-propionyl]-d-glutamin und konzentriertem wäßrigem Ammoniak auf dem Wasserbad (THIERFELDER, v. CRAMM, *H.* **105**, 74). — Krystalle (aus wäßr. Alkohol). F: 212—213°. $[\alpha]_D^{18}$: —20,1° (in Wasser; p = 5,6). Leicht löslich in Wasser, unlöslich in absol. Alkohol.

[l-Leucyl]-d-glutamin $C_{11}H_{21}O_4N_3$ = $(CH_3)_2CH\cdot CH_2\cdot CH(NH_2)\cdot CO\cdot NH\cdot CH(CO_2H)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Aus [d-α-Brom-isocapronyl]-d-glutamin und konzentriertem wäßrigem Ammoniak auf dem Wasserbad (THIERFELDER, v. CRAMM, *H.* **105**, 79). — Nadeln oder Stäbchen (aus wäßr. Alkohol). F: 235—236° bei langsamem Erhitzen. $[\alpha]_D^{18}$: +12,6° (in verd. Salzsäure; p = 3,7). Löslich in kaltem Wasser zu ca. 0,7%, leichter in heißem Wasser, unlöslich in Alkohol. Sehr leicht löslich in Alkalien und Säuren. — Hydrolyse durch Salzsäure bei Siedetemperatur und bei 20°: TH., v. CR., *H.* **105**, 81.

b) ***Linksdrehende α-Amino-glutarsäure, l-Glutaminsäure*** $C_5H_9O_4N$ = $HO_2C\cdot CH(NH_2)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO_2H$ *(S. 493)*. *B.* Aus dl-Glutaminsäure durch Einw. von gärender Hefe (EHRLICH, *Bio. Z.* **63**, 385) oder von Penicillium purpurogenum (PRINGSHEIM, *H.* **65**, 102).

c) ***Inakt. α-Amino-glutarsäure, dl-Glutaminsäure*** $C_5H_9O_4N$ = $HO_2C\cdot CH(NH_2)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO_2H$ *(S. 493)*. *B.* Aus inakt. α-Pyrrolidon-α'-carbonsäure durch Einw. von 5n-Salzsäure bei 37° (ABDERHALDEN, KAUTZSCH, *H.* **68**, 497). dl-Glutaminsäure entsteht bei der Hydrolyse von Kuhmilch-Casein, das 18—20 Tage bei 37° mit 0,5 n-Natronlauge behandelt wurde; die Hydrolyse von ebenso behandeltem Schafmilch-Casein liefert teilweise racemisierte Glutaminsäure (DAKIN, DUDLEY, *J. biol. Chem.* **15**, 269; DUDLEY, WOODMAN, *Biochem. J.* **9**, 99). — dl-Glutaminsäure liefert bei Einw. von gärender Hefe l-Glutaminsäure und Bernsteinsäure (EHRLICH, *Bio. Z.* **63**, 386). Bei der Einw. des Schimmelpilzes Penicillium purpurogenum auf dl-Glutaminsäure hinterbleibt unter gewissen Bedingungen vorwiegend l-Glutaminsäure, während durch Mucor rhizopodiformis und Clostridium americanum die beiden optischen Komponenten in annähernd gleicher Menge angegriffen

werden (PRINGSHEIM, *H.* **65**, 108). — $C_5H_9O_4N + HCl$. Krystallographisches: KAPLANOVA, *C.* **1917** II, 453. D: 1,525 (K.). — Hydrobromid. Rhombisch; D: 1,814 (K.). — Hydrojodid. Triklin; D: 2,030 (K.). — Pikrolonat $C_5H_9O_4N + C_{10}H_8O_5N_4$. Zersetzt sich bei 184° (LEVENE, VAN SLYKE, *J. biol. Chem.* **12**, 132).

[α-Amino-γ-carboxy-butyryl]-[dl-leucin-äthylester] („Glutaminyl-leucin-äthylester") $C_{13}H_{24}O_5N_2$ = $(CH_3)_2CH\cdot CH_2\cdot CH(CO_2\cdot C_2H_5)\cdot NH\cdot CO\cdot CH(NH_2)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Wurde einmal bei der Einw. von dl-Pyrrolidoncarbonsäurechlorid auf dl-Leucin-äthylester in Chloroform erhalten (ABDERHALDEN, SPINNER, *H.* **107**, 2). — Nadelbüschel (aus Essigester). F: 120—122°. Sehr leicht löslich in Wasser.

α-Thioureido-glutarsäure $C_6H_{10}O_4N_2S$ = $HO_2C\cdot CH(NH\cdot CS\cdot NH_2)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Wurde einmal bei der Einw. von Ammoniumrhodanid, Acetanhydrid und Eisessig auf Pyrrolidoncarbonsäure erhalten (JOHNSON, GUEST, *Am.* **47**, 242). — Platten (aus Wasser). Zersetzt sich bei 205°.

2. ***Aminoderivate der Propan-dicarbonsäure-(1.2)*** $C_5H_8O_4 = HO_2C\cdot CH(CH_3)\cdot CH_2\cdot CO_2H$.

2-Amino-propan-dicarbonsäure-(1.2), α-Amino-α-methyl-bernsteinsäure, dl-C-Methyl-asparaginsäure, dl-Homoasparaginsäure $C_5H_9O_4N = HO_2C\cdot C(CH_3)(NH_2)\cdot CH_2\cdot CO_2H$ *(S. 494)*. Gibt bei der Oxydation mit Natrium-p-toluolsulfonsäure-chloramid α.α-Dichlor-aceton (DAKIN, *Biochem. J.* **11**, 92).

α-Amino-α-methyl-bernsteinsäurediäthylester $C_9H_{17}O_4N = C_2H_5\cdot O_2C\cdot C(CH_3)(NH_2)\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus Acetessigester durch Einw. von NH_4Cl und KCN in wäßrig-alkoholischer Lösung, Verseifung des Reaktionsproduktes mit Salzsäure und nachfolgende Veresterung (ZELINSKY, ANNENKOW, KULIKOW, Ж. **43**, 1099; *H.* **73**, 467). — Kp_{12}: 112,5—113°. D_4^{20}: 1,0632. n^{20}: 1,4332.

α- oder β-Amino-α-methyl-bernsteinsäurediäthylester (?) $C_9H_{17}O_4N = C_2H_5\cdot O_2C\cdot C(CH_3)(NH_2)\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ oder $C_2H_5\cdot O_2C\cdot CH(CH_3)\cdot CH(NH_2)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$(?). Vgl. den vorhergehenden Artikel. — *B.* In geringer Menge aus Citraconsäurediäthylester und flüssigem Ammoniak bei Zimmertemperatur (PHILIPPI, SPENNER, *M.* **36**, 106). — Kp_{10}: 225° (?).

3. ***Aminoderivat der Propan-dicarbonsäure-(1.1)*** $C_5H_8O_4 = CH_3\cdot CH_2\cdot CH(CO_2H)_2$.

[β.β.β-Trichlor-α-formamino-äthyl]-malonsäurediäthylester $C_{10}H_{14}O_5NCl_3 = CCl_3\cdot CH(NH\cdot CHO)\cdot CH(CO_2\cdot C_2H_5)_2$. *B.* Aus [α.β.β.β-Tetrachlor-äthyl]-formamid (Ergw. Bd. II, S. 22) und Natriummalonester in siedendem Äther (FEIST, *B.* **47**, 1181). — Tafeln (aus verd. Alkohol). F: 65—66°. $Kp_{0,7}$: 172°.

4. Aminoderivate der Dicarbonsäuren $C_6H_{10}O_4$.

1. ***Aminoderivat der Butan-dicarbonsäure-(1.4)*** $C_6H_{10}O_4 = HO_2C\cdot[CH_2]_4\cdot CO_2H$.

1.4-Diamino-butan-dicarbonsäure-(1.4), α.α'-Diamino-adipinsäure $C_6H_{12}O_4N_2 = HO_2C\cdot CH(NH_2)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH(NH_2)\cdot CO_2H$ *(S. 496)*. *B.* Durch Einw. von konz. Salzsäure auf α.α'-Bis-[2-carboxy-benzamino]-adipinsäure (STEPHEN, WEIZMANN, *Soc.* **103**, 274). — $CuC_6H_{10}O_4N_2 + 2H_2O$. Blaue Tafeln. Das getrocknete Salz ist unlöslich in Wasser.

S. 496, Z. 10—11 v. o. statt „α.α'-Diphthalimido-α.α'-dicarboxy-adipinsäure $\left[C_6H_4{<}{}^{CO}_{CO}{>}N\cdot C(CO_2H)_2\cdot CH_2-\right]_2$" *lies „α.δ-Bis-[2-carboxy-benzamino]-butan-α.α.δ.δ-tetracarbonsäure (Hptw. Bd. IX, S. 813)".*

2. ***Aminoderivat der Butan-dicarbonsäure-(2.3)*** $C_6H_{10}O_4 = HO_2C\cdot CH(CH_3)\cdot CH(CH_3)\cdot CO_2H$.

α.α'-Diamino-α.α'-dimethyl-bernsteinsäure-dinitril $C_6H_{10}N_4 = NC\cdot C(CH_3)(NH_2)\cdot C(CH_3)(NH_2)\cdot CN$. *B.* Aus dem niedrigschmelzenden Diacetyl-bis-cyanhydrin (S. 184) und konzentriertem wäßrigem Ammoniak bei 0°, neben einer Verbindung $C_{12}H_{20}O_3N_6$ (S. 184) (DIELS, OTSUKI, *B.* **46**, 1880). — Tafeln oder Blättchen (aus Wasser). F: 166,5°. — Gibt mit rauchender Salzsäure bei 37° die Verbindung $C_6H_8N_3Cl$ (s. u.).

Verbindung $C_6H_8N_3Cl$. *B.* Aus α.α'-Diamino-α.α'-dimethyl-bernsteinsäuredinitril und rauchender Salzsäure bei 37° (D., O., *B.* **46**, 1881). — Nadeln. F: 140,5°. — Gibt mit salpetriger Säure die Verbindung $C_6H_7ON_2Cl$ (S. 542).

Verbindung $C_8H_7ON_2Cl$. *B.* Aus der Verbindung $C_8H_8N_3Cl$ (S. 541) und salpetriger Säure (D., O., *B.* **46**, 1882). — Nadeln. F: 227°. Schwer löslich in Wasser und Äther, löslich in Alkohol, Chloroform, Aceton und Benzol. — Gibt mit Dimethylsulfat in alkal. Lösung den hochschmelzenden Methyläther $C_7H_9ON_2Cl$ [Nadeln (aus Methanol); F: 96°; leicht löslich in organischen Lösungsmitteln, schwer in Wasser], mit Diazomethan in Äther den niedrigschmelzenden Methyläther $C_7H_9ON_2Cl$ [Krystalle (aus Methanol); F: 54—55°].

5. Aminoderivat der Pentan-dicarbonsäure-(2.3) $C_7H_{12}O_4$ = $CH_3 \cdot CH(CO_2H) \cdot CH(CO_2H) \cdot CH_2 \cdot CH_3$.

α.α'-Diamino-α-methyl-α'-äthyl-bernsteinsäuredinitril $C_7H_{12}N_4$ = $CH_3 \cdot C(CN)(NH_2) \cdot C(CN)(NH_2) \cdot CH_2 \cdot CH_3$. *B.* Aus den isomeren Acetylpropionyl-bis-cyanhydrinen (S. 185) und konzentriertem wäßrigem Ammoniak bei 0° (DIELS, OTSUKI, *B.* **46**, 1879). — Tafeln oder Nadeln (aus Wasser). F: 68°. Fast unlöslich in Petroläther und Benzol, ziemlich löslich in Äther, leicht in Wasser, Alkohol und Chloroform. — Gibt mit rauchender Salzsäure bei 37° die Verbindung $C_7H_{10}N_3Cl$ (s. u.).

Verbindung $C_7H_{10}N_3Cl$. *B.* Aus α.α'-Diamino-α-methyl-α'-äthyl-bernsteinsäuredinitril und rauchender Salzsäure bei 37° (D., O., *B.* **46**, 1881). — Nadeln (aus Wasser). F: 77,5°. Löslich in siedendem Wasser, Alkohol und Äther, leicht löslich in Methanol und Chloroform. Unlöslich in Alkalien und Ammoniak, leicht löslich in verd. Säuren. — Gibt mit salpetriger Säure die Verbindung $C_7H_9ON_2Cl$ (s. u.). — Hydrochlorid und Sulfat krystallisieren gut.

Verbindung $C_7H_9ON_2Cl$. *B.* Aus der Verbindung $C_7H_{10}N_3Cl$ und salpetriger Säure (D., O., *B.* **46**, 1882). — Krystalle (aus Alkohol). F: 147°. Fast unlöslich in Wasser, schwer löslich in Äther, leichter in Alkohol, Chloroform und Aceton. Löslich in Alkalien, fast unlöslich in Salzsäure.

6. Aminoderivat der Heptadecan-dicarbonsäure-(1.1) $C_{19}H_{36}O_4$ = $CH_3 \cdot [CH_2]_{15} \cdot CH(CO_2H)_2$.

Amino-cetyl-malonsäure $C_{19}H_{37}O_4N$ = $CH_3 \cdot [CH_2]_{15} \cdot C(NH_2)(CO_2H)_2$. *B.* Aus Brom-cetyl-malonsäure und methylalkoholischem Ammoniak bei Zimmertemperatur (LUTZ, Ж. **41**, 1526; *C.* **1910** I, 907). — Schwer löslich. — Zerfällt beim Erhitzen auf 140° in α-Amino-stearinsäure und CO_2. — $NH_4C_{19}H_{36}O_4N$. F: 235,5—236°.

b) Aminoderivate einer Dicarbonsäure $C_nH_{2n-4}O_4$.

Aminoderivate der Äthen-dicarbonsäure-(1.2) $C_4H_4O_4$ = $HO_2C \cdot CH:CH \cdot CO_2H$.

α-Amino-α.β-dicyan-äthylen $C_4H_3N_3$ = $NC \cdot C(NH_2):CH \cdot CN$ ist desmotrop mit Imino-bernsteinsäuredinitril, S. 274.

α-Diäthylamino-α.β-dicyan-äthylen $C_8H_{11}N_3$ = $(C_2H_5)_2N \cdot C(CN):CH \cdot CN$. *B.* Aus Dicyanacetylen (Ergw. Bd. II, S. 317) und Diäthylamin in absol. Äther bei —70° in Wasserstoffatmosphäre (MOUREU, BONGRAND, *C. r.* **158**, 1095; *A. ch.* [9] **14**, 42). — Prismatische Nadeln. F: 69—70°. Unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol, Äther und Chloroform. — Wird durch Erwärmen mit 1n-Schwefelsäure in HCN, Diäthylamin und Cyanessigsäure gespalten.

3. Aminoderivate einer Tetracarbonsäure.

Aminoderivate der Äthan-tetracarbonsäure-(1.1.2.2) $C_6H_6O_8$ = $(HO_2C)_2CH \cdot CH(CO_2H)_2$.

1-Amino-äthan-tetracarbonsäure-(1.1.2.2)-tetraäthylester, „Asparagindicarbon-säure-tetraäthylester“ $C_{14}H_{23}O_8N$ = $(C_2H_5 \cdot O_2C)_2C(NH_2) \cdot CH(CO_2 \cdot C_2H_5)_2$. *B.* Aus Äthylen-tetracarbonsäuretetraäthylester und alkoholischem oder wäßrigem Ammoniak (SCHOLL, HOLDERMANN, LANGER, *M.* **34**, 624; PHILIPPI, UHL, *M.* **34**, 721, 725). — Dicke Flüssigkeit. Schwerer als Wasser (SCH., H., L.). Löslich in Alkohol, Äther und Chloroform, sehr wenig

löslich in Wasser (SCH., H., L.; PH., U.). Leicht löslich in verd. Säuren (SCH., H., L.). — Zerfällt bei der Destillation unter vermindertem Druck in NH_3 und Äthylentetracarbonsäuretetraäthylester (SCH., H., L.). Gibt mit salpetriger Säure Äthylentetracarbonsäuretetraäthylester (SCH., H., L.). Liefert mit siedender 2 n-Salzsäure inakt. Asparaginsäure (PH., U.). Wird durch siedende Natronlauge langsam verseift (SCH., H., L.). — $2C_{14}H_{23}O_8N+2HCl+PtCl_4$. Hellgelbe Säulen (PH., U.).

1-Amino-äthan-tetracarbonsäure-(1.1.2.2)-tetraamid, „Asparagindicarbonsäuretetraamid" $C_6H_{11}O_4N_5 = (H_2N\cdot OC)_2C(NH_2)\cdot CH(CO\cdot NH_2)_2$. *B.* Aus Äthylentetracarbonsäuretetraäthylester und flüssigem Ammoniak bei gewöhnlicher Temperatur (SCHOLL, HOLDERMANN, LANGER, *M.* 34, 628). Neben 1-Amino-äthan-tetracarbonsäure-(1.1.2.2)-tetraäthylester aus Äthylentetracarbonsäuretetraäthylester durch monatelange Einw. von alkoh. Ammoniak (SCH., H., L., *M.* 34, 624 Anm. 2; PHILIPPI, UHL, *M.* 34, 721, 730). — Tafeln oder Prismen. Wird bei langsamem Erhitzen bei 110° trüb und porös, färbt sich bei 150° dunkel, bläht sich bei ca. 220° auf und ist bei 230° verkohlt. Leicht löslich in Wasser unter Zersetzung, löslich in Eisessig, unlöslich in Alkohol, Äther, Aceton und Benzol. Die gepulverte Substanz gibt rasch NH_3 ab, zieht aus der Luft Wasser an und geht in eine klebrige Masse über.

G. Amino-oxy-carbonsäuren.

1. Aminoderivate der Oxy-carbonsäuren mit 3 Sauerstoffatomen.

Aminoderivate der Oxy-carbonsäuren $C_nH_{2n}O_3$.

1. Aminoderivate der Oxycarbonsäuren $C_3H_6O_3$.

1. *Aminoderivate der 1-Oxy-äthan-carbonsäure-(1)* $C_3H_6O_3 = CH_3\cdot CH(OH)\cdot CO_2H$.

1-Oxy-2-amino-äthan-carbonsäuren-(1), α-Oxy-β-amino-propionsäuren, β-Aminomilchsäuren, Isoserine $C_3H_7O_3N = H_2N\cdot CH_2\cdot CH(OH)\cdot CO_2H$.

a) ***Linksdrehende Form, l-Isoserin*** $C_3H_7O_3N = H_2N\cdot CH_2\cdot CH(OH)\cdot CO_2H$ *(S. 503)*. Zur Konfiguration vgl. FREUDENBERG, *B.* 47, 2028 [1]). — *B.* Durch Einw. von Brom und Barytwasser auf l-β-Malamidsäure in stark verdünnter wäßriger Lösung (F., *B.* 47, 2031). — Krystalle (aus Wasser). Sintert oberhalb 190°; F: 200° (Zers.). $[\alpha]_D^{17}$: —32,31° (in Wasser; p = 9,9). — Gibt in konz. Bromwasserstoffsäure bei der Einw. von Stickoxyd und Brom d-β-Brom-milchsäure (S. 100).

b) ***Inaktive Form, dl-Isoserin*** $C_3H_7O_3N = H_2N\cdot CH_2\cdot CH(OH)\cdot CO_2H$ *(S. 503)*. Verbrennungswärme bei konstantem Volumen: 13,709 kJoule/g (im Vakuum) (WREDE, *Ph. Ch.* 75, 94). — {Bei der Einw. des elektrischen Gleichstroms ... (NEUBERG, *Bio. Z.* 17, 277}; N., SCOTT, LACHMANN, *Bio. Z.* 24, 160). Liefert in wäßr. Lösung im Sonnenlicht bei Luftzutritt in Gegenwart von Ferrosulfat (+ H_2SO_4) Acetaldehyd (N., *Bio. Z.* 67, 60), in Gegenwart von Ferrisulfat Aminoacetaldehyd (N., *Bio. Z.* 29, 287). Gibt mit $NaNO_2$ und verd. Schwefelsäure bei 40°, schneller bei 100° Acetaldehyd (N., REWALD, *Bio. Z.* 67, 133). Wird in Sodalösung durch Mercuriacetat gefällt und läßt sich aus dem Niederschlag durch H_2S wieder abscheiden (NEUBERG, KERB, *Bio. Z.* 40, 511). Gibt bei Behandlung mit CH_3I in methylalkoholischer Natronlauge die Verbindung $(CH_3)_3NI\cdot CH_2\cdot CH(OH)\cdot CO\cdot O\cdot N(CH_3)_3\cdot CH_2\cdot CH(OH)\cdot CO_2Na$ (s. S. 544 als Salz bei dem Hydroxymethylat des dl-N.N-Dimethylisoserins) (ROLLETT, *H.* 68, 5). — Über ein Kupfersalz vgl. KOBER, SUGIURA, *J. biol. Chem.* 13, 6.

Inakt. α-Oxy-β-dimethylamino-propionsäure-hydroxymethylat, Hydroxymethylat des dl-N.N-Dimethyl-isoserins $C_6H_{15}O_4N = (CH_3)_3N(OH)\cdot CH_2\cdot CH(OH)\cdot CO_2H$

[1]) Vgl. die nach dem Literatur-Schlußtermin des Ergänzungswerkes [1. I. 1920] veröffentlichte Arbeit von FREUDENBERG, BRAUNS, SIEGEL, *B.* 56, 196.

(S. 504). *B.* Entsteht in Form seines inneren Anhydrids (s. u.) durch Behandlung von dl-Isoserin mit CH_3I und methylalkoholischer Natronlauge und Umsetzen des entstandenen Salzes $NaC_{12}H_{26}O_6N_2I$ mit alkoh. Jodwasserstoffsäure und Ag_2O (ROLLETT, *H.* **68**, 5). — Inneres Anhydrid $C_6H_{13}O_3N = (CH_3)_3N\cdot CH_2\cdot CH(OH)\cdot CO\cdot O$. Süß schmeckende, stark hygroskopische Krystalle (aus Alkohol). F: ca. 203° (Zers.). Sehr leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol, unlöslich in Äther. Die wäßr. Lösung reagiert neutral. — $C_6H_{14}O_3N\cdot Cl$. Krystalle (aus Alkohol + Äther). F: 155—158°. — $C_6H_{14}O_3N\cdot I$. Krystalle (aus Alkohol + Äther). F: 78—80°. Verwandelt sich beim Umkrystallisieren teilweise in das Salz $C_{12}H_{27}O_6N_2I$ (s. u.). — $2C_6H_{14}O_3N\cdot Cl + PtCl_4$. Krystalle (aus 50%igem Alkohol). Leicht löslich in Wasser, sehr wenig in Alkohol. — „Basische" Salze, die sich von der Formel $(CH_3)_3N(OH)\cdot CH_2\cdot CH(OH)\cdot CO\cdot O\cdot N(CH_3)_3\cdot CH_2\cdot CH(OH)\cdot CO_2H$ ableiten: $C_{12}H_{27}O_6N_2\cdot Cl$. Nadeln (aus Alkohol). F: 200°. — $C_{12}H_{27}O_6N_2\cdot I$. Prismen (aus Alkohol). F: 198—200°. Löslich in 60—70 Tln. Alkohol, leicht löslich in Methanol, sehr leicht in Wasser. — $NaC_{12}H_{26}O_6N_2\cdot I$. *B.* s. S. 543 bei dl-Isoserin. Nadeln (aus Alkohol). F: 203—206°. Leicht löslich in Wasser, ziemlich löslich in Methanol, schwer in Alkohol.

Äthylester $C_8H_{19}O_4N = (CH_3)_3N(OH)\cdot CH_2\cdot CH(OH)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. — $2C_8H_{18}O_3N\cdot Cl + PtCl_4$. Krystalle (aus verd. Alkohol). Zersetzt sich bei 235° (ROLLETT, *H.* **68**, 10).

2. ***Aminoderivat der 2-Oxy-äthan-carbonsäure-(1)*** $C_3H_6O_3 = HO\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO_2H$.

2-Oxy-1-amino-äthan-carbonsäuren-(1), β-Oxy-α-amino-propionsäuren, Serine $C_3H_7O_3N = HO\cdot CH_2\cdot CH(NH_2)\cdot CO_2H$.

a) ***In wäßr. Lösung linksdrehende Form, l-Serin*** $C_3H_7O_3N = HO\cdot CH_2\cdot CH(NH_2)\cdot CO_2H$ *(S. 505)*. *V.* Im menschlichen Schweiß (EMBDEN, TACHAU, *Bio. Z.* **28**, 230). Über Vorkommen von Serin vgl. ferner dl-Serin, S. 547.

Linksdrehende 2-Mercapto-1-amino-äthan-carbonsäure-(1), linksdrehende β-Mercapto-α-amino-propionsäure, l-Cystein $C_3H_7O_2NS = HS\cdot CH_2\cdot CH(NH_2)\cdot CO_2H$ *(S. 506)*. *V.* Über Cystein-Vorkommen in tierischen Organen vgl. ARNOLD, *H.* **70**, 314. — Mangansalze beschleunigen die Oxydation durch Sauerstoff (THUNBERG, *C.* **1914** I, 458). Reaktion mit Jodoform: TH., *C.* **1912** I, 1043. Cystein gibt mit salpetriger Säure eine rote Färbung (TH., *C.* **1912** I, 1043). Farbreaktion mit Nitroprussidnatrium und Alkali (purpurviolett) und andere Farbreaktionen des Cysteins: A., *H.* **70**, 317. — Cysteinquecksilberchlorid. Überführung in wasserlösliche Doppelsalze mit Alkalihalogeniden: STUBER, D.R.P. 307858; *C.* **1918** II, 574; *Frdl.* **13**, 989.

l-β-Rhodan-α-amino-propionsäure $C_4H_6O_2N_2S = NC\cdot S\cdot CH_2\cdot CH(NH_2)\cdot CO_2H$. *B.* Aus Cystin und 6 Mol KCN in Wasser bei Zimmertemperatur in 8 Wochen (MAUTHNER, *H.* **78**, 32). — Täfelchen oder Prismen (aus Wasser) mit 1 H_2O, das bei 100° abgegeben wird. Bräunt sich von ca. 180° an und zersetzt sich gegen 220° unter starker Gasentwicklung. $[\alpha]_D^{18}$: —83,17° (in 2%iger Salzsäure; c = 3,1). — Gibt in wäßr. Lösung mit $FeCl_3$ eine dunkelgelbe Färbung; mit alkal. Bleilösung entsteht erst nach längerem Erhitzen PbS. — $Cu(C_4H_5O_2N_2S)_2 + 1(?)H_2O$. Verliert bei 100° das Krystallwasser nur langsam. Labile Form: blauviolette Blättchen (aus Wasser bei rascher Ausscheidung und bei Fällung in der Kälte); stabile Form: grünlichblaue Nadeln (bei langsamer Ausscheidung und Fällen aus heißer Lösung). — $C_4H_6O_2N_2S + HCl$. Prismen und Nadeln; sehr leicht löslich in Wasser.

l-Cystin $C_6H_{12}O_4N_2S_2 = HO_2C\cdot CH(NH_2)\cdot CH_2\cdot S\cdot S\cdot CH_2\cdot CH(NH_2)\cdot CO_2H$ *(S. 507)*. Über den Gehalt verschiedener Eiweißarten an Cystin vgl. E. ABDERHALDEN, Biochemisches Handlexikon, Bd. IV [Berlin 1911], S. 649; Bd. IX [1915], S. 129; Bd. XI [1924], S. 155; F. HOPPE-SEYLER, H. THIERFELDER, Handbuch der physiologisch- und pathologisch-chemischen Analyse, 9. Aufl. [Berlin 1924], S. 596, 598. — Zur Darstellung von Cystin aus Menschenhaar, Schafwolle oder Vogelfedern durch Hydrolyse mit HCl vgl. a. FOLIN, *J. biol. Chem.* **8**, 10; DENIS, *J. biol. Chem.* **9**, 369; CURTIUS, *J. pr.* [2] **95**, 360; Organic Syntheses **5** [New York 1925], S. 39. — Verbrennungswärme bei konstantem Druck: 4137 cal/g (EMERY, BENEDICT, *C.* **1911** II, 1461).

Cystin zersetzt sich vollständig beim Erhitzen mit Glycerin auf 170° sowie beim Erhitzen mit Diphenylmethan auf Temperaturen über 180° (GRAZIANI, *R. A. L.* [5] **24** I, 940). Gibt bei vollständiger Oxydation mit alkal. $KMnO_4$-Lösung Oxalsäure, H_2SO_4, CO_2 und NH_3; daneben entstehen Essigsäure, HNO_3 und Spuren Schwefel (DENIS, *J. biol. Chem.* **9**, 370). Reaktion mit Brom: THRUN, TROWBRIDGE, *J. biol. Chem.* **34**, 358. Cystin gibt mit Zinkstaub in Ammoniak (D: 0,91) dl-Alanin (MAUTHNER, *H.* **78**, 28). Bei 24-stdg. Kochen mit 20%iger Salzsäure wird Cystin zu 50% zersetzt (VAN SLYKE, *B.* **44**, 1687; vgl. auch DENIS,

J. biol. Chem. **9**, 370). Bildung von Huminsubstanzen beim Erhitzen mit Glucose und 20%iger Salzsäure: ROXAS, *J. biol. Chem.* **27**, 79. Mit 6 Mol KCN in Wasser entsteht l-β-Rhodan-α-amino-propionsäure (M., *H.* **78**, 32). — Viele Bakterien entwickeln aus Cystin H_2S (SASAKI, OTSUKA, *Bio. Z.* **39**, 208; BÜRGER, *C.* **1915** I, 558). Cystin wird durch obergärige Hefe teilweise unter Bildung von CO_2 und H_2S vergoren (NEUBERG, HILDESHEIMER, *Bio. Z.* **31**, 176; vgl. auch TANNER, *Am. Soc.* **40**, 665). — Umsetzung im menschlichen Organismus: WOLF, *Bio. Z.* **40**, 249; im Organismus des Hundes: W., *Bio. Z.* **41**, 133.

Analytisches. Cystin gibt mit Alloxan eine starke Murexidfärbung (HURTLEY, WOOTTON, *Soc.* **99**, 291). Wird in Sodalösung durch Mercuriacetat gefällt und läßt sich aus dem Niederschlag durch H_2S wieder abscheiden (NEUBERG, KERB, *Bio. Z.* **40**, 509). — Bestimmung des Schwefels als Sulfat durch Einw. von rauchender Salpetersäure und nachfolgende Oxydation mit Kupfernitrat-Alkalichloratlösung: WOLF, ÖSTERBERG, *Bio. Z.* **29**, 435; durch Eindampfen mit $Cu(NO_3)_2$—NaCl—NH_4NO_3-Lösung nach DENIS (*J. biol. Chem.* **8**, 402): VAN SLYKE, *J. biol. Chem.* **10**, 28; vgl. BENEDICT, *J. biol. Chem.* **6**, 371. — Trennung von Cystin und Tyrosin durch Phosphorwolframsäure oder durch Behandlung mit gesättigter alkoh. Salzsäure, in welcher sich nur Tyrosin unter Veresterung löst: PLIMMER, *Biochem. J.* **7**, 311.

$Ag_2C_6H_{10}O_4N_2S_2$. Überführung in ein wasserlösliches NaCl-Doppelsalz: STUBER, D.R.P. 307858; *C.* **1918** II, 574; *Frdl.* **13**, 989. — $HgC_6H_{10}O_4N_2S_2$. Überführung in wasserlösliche Doppelsalze mit Alkalihalogeniden: ST. — $C_6H_{12}O_4N_2S_2+2HCl$. Ist in konz. Salzsäure sehr wenig löslich (MÖRNER, *H.* **93**, 207). — $C_6H_{12}O_4N_2S_2+2HNO_3$. Zersetzt sich beim Erhitzen auf 100°. Löslich in sehr wenig Wasser, bei weiterem Zusatz von Wasser wird Cystin abgeschieden (M.). — $3C_6H_{12}O_4N_2S_2+2H_3PO_4+24WO_3+4$—$5H_2O$. Leicht löslich in Aceton, Methanol, heißem Alkohol und heißem Wasser (DRUMMOND, *Biochem. J.* **12**, 12, 22).

l-Cystin-dimethylester $C_8H_{16}O_4N_2S_2 = CH_3\cdot O_2C\cdot CH(NH_2)\cdot CH_2\cdot S\cdot S\cdot CH_2\cdot CH(NH_2)\cdot CO_2\cdot CH_3$ *(S. 509)*. — $C_8H_{16}O_4N_2S_2+2HCl$. Dreht in Wasser und in Methanol nach links, in Alkohol nach rechts; $[\alpha]_D^{20}$: +49,89° (in Alkohol; p = 1,0) (ABDERHALDEN, WYBERT, *B.* **49**, 2472). Einw. von salpetriger Säure: CURTIUS, *J. pr.* [2] **95**, 361.

l-Cystin-diäthylester $C_{10}H_{20}O_4N_2S_2 = C_2H_5\cdot O_2C\cdot CH(NH_2)\cdot CH_2\cdot S\cdot S\cdot CH_2\cdot CH(NH_2)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ *(S. 509)*. Das salzsaure Salz enthält nicht 3 Mol HCl (FRIEDMANN, *B. Ph. P.* **3**, 16), sondern 2 Mol HCl (ABDERHALDEN, WYBERT, *B.* **49**, 2471). — $C_{10}H_{20}O_4N_2S_2+2HCl$. Nadeln (aus Alkohol). $[\alpha]_D^{20}$: —47,96° (in Wasser; p = 3,7), —54,06° (in Methanol; p = 3,3), +40,08° (in Alkohol; p = 2). — Gibt mit Natriumäthylat unter NH_3-Entwicklung eine ungesättigte Verbindung.

Bis-chloracetyl-l-cystin $C_{10}H_{14}O_6N_2Cl_2S_2 = CH_2Cl\cdot CO\cdot NH\cdot CH(CO_2H)\cdot CH_2\cdot S\cdot S\cdot CH_2\cdot CH(CO_2H)\cdot NH\cdot CO\cdot CH_2Cl$ *(S. 510)*. Zur Darstellung nach E. FISCHER, SUZUKI (*B.* **37**, 4576) vgl. a. ABDERHALDEN, WYBERT, *B.* **49**, 2456. — Prismen (aus Essigester) oder Nadeln mit 1 H_2O (aus Wasser). Schmilzt wasserfrei bei 137—139°, wasserhaltig bei 96—98° (A., SPINNER, *H.* **106**, 297). Zeigt Mutarotation. Für die wasserfreie Substanz ist $[\alpha]_D^{21}$: —122,1° bis —131,1° (in Alkohol; c = 4); für die wasserhaltige Substanz ist $[\alpha]_D^{21}$: —119,7° bis —125,8° (in Alkohol; c = 4). — Mit wäßr. Ammoniak bei Zimmertemperatur wird N.N'-Diglycyl-l-cystin gebildet. Bei der Einw. von alkoh. Ammoniak entsteht das Diammoniumsalz des Bis-chloracetyl-l-cystins. — $(NH_4)_2C_{10}H_{12}O_6N_2Cl_2S_2$. Krystallkrusten oder Nadeln. Sintert von 110° an; zersetzt sich bei 120—130°.

Bis-bromacetyl-l-cystin $C_{10}H_{14}O_6N_2Br_2S_2 = CH_2Br\cdot CO\cdot NH\cdot CH(CO_2H)\cdot CH_2\cdot S\cdot S\cdot CH_2\cdot CH(CO_2H)\cdot NH\cdot CO\cdot CH_2Br$. *B.* Aus l-Cystin und Bromacetylchlorid in Natronlauge (ABDERHALDEN, WYBERT, *B.* **49**, 2457). — Krystalle (aus Essigester). Sintert bei 120°, zersetzt sich bei 160°. $[\alpha]_D^{20}$: —107,97° (in absol. Alkohol; p = 1,5). Leicht löslich in Essigester, Aceton, Alkohol und warmem Wasser, schwer in Äther und kaltem Wasser, fast unlöslich in Petroläther.

Bis-jodacetyl-l-cystin $C_{10}H_{14}O_6N_2I_2S_2 = CH_2I\cdot CO\cdot NH\cdot CH(CO_2H)\cdot CH_2\cdot S\cdot S\cdot CH_2\cdot CH(CO_2H)\cdot NH\cdot CO\cdot CH_2I$. *B.* Aus l-Cystin und Jodacetylchlorid in Natronlauge (ABDERHALDEN, WYBERT, *B.* **49**, 2458). — Nadeln (aus Alkohol). Sintert bei 144°, zersetzt sich gegen 150°. $[\alpha]_D^{20}$: —95,35° (in Alkohol; p = 2,6).

Bis-[d-α-brom-propionyl]-l-cystin $C_{12}H_{18}O_6N_2Br_2S_2 = CH_3\cdot CHBr\cdot CO\cdot NH\cdot CH(CO_2H)\cdot CH_2\cdot S\cdot S\cdot CH_2\cdot CH(CO_2H)\cdot NH\cdot CO\cdot CHBr\cdot CH_3$. *B.* Aus d-α-Brom-propionylchlorid und l-Cystin in Natronlauge (ABDERHALDEN, WYBERT, *B.* **49**, 2463). — Nadeln (aus Alkohol). F: 142°. $[\alpha]_D^{20}$: —96,96° (in Alkohol; p = 2,1).

Bis-[l-α-brom-propionyl]-l-cystin $C_{12}H_{18}O_6N_2Br_2S_2 = CH_3\cdot CHBr\cdot CO\cdot NH\cdot CH(CO_2H)\cdot CH_2\cdot S\cdot S\cdot CH_2\cdot CH(CO_2H)\cdot NH\cdot CO\cdot CHBr\cdot CH_3$. *B.* Aus l-Cystin und l-α-Brom-propionylchlorid in Natronlauge (ABDERHALDEN, WYBERT, *B.* **49**, 2461). — F: 141°. $[\alpha]_D^{20}$: —133,23° (in Alkohol; p = 2).

Bis-[d-α-brom-isocapronyl]-l-cystin $C_{18}H_{30}O_6N_2Br_2S_2 = [(CH_3)_2CH\cdot CH_2\cdot CHBr\cdot CO\cdot NH\cdot CH(CO_2H)\cdot CH_2\cdot S—]_2$ *(S. 510)*. Existiert in einer in Äther leicht löslichen und einer

in Äther schwer löslichen Form; einmal aus Äther abgeschieden löst sich die Verbindung darin nicht mehr. Das Drehungsvermögen ist bei beiden Formen gleich (ABDERHALDEN, WYBERT, *B.* **49**, 2453).

N.N'-Diglycyl-l-cystin $C_{10}H_{18}O_6N_4S_2$ = $H_2N \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot CH(CO_2H) \cdot CH_2 \cdot S \cdot S \cdot CH_2 \cdot CH(CO_2H) \cdot NH \cdot CO \cdot CH_2 \cdot NH_2$ *(S. 510)*. *B.* Aus Bis-chloracetyl-l-cystin mit konzentriertem wäßrigem Ammoniak bei Zimmertemperatur in 4—5 Tagen (ABDERHALDEN, SPINNER, *H.* **106**, 299). — Weißes Pulver. Zersetzt sich gegen 150°. $[\alpha]_D^{17}$: —116,54° (in Wasser; c = 4) (A., SP.); $[\alpha]_D^{20}$: —104,29° (in Wasser; p = 3,9) (A., WYBERT, *B.* **49**, 2456).

Bis-[(d-α-brom-isocapronyl)-glycyl]-l-cystin $C_{22}H_{36}O_8N_4Br_2S_2$ = $[(CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot CHBr \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot CH(CO_2H) \cdot CH_2 \cdot S—]_2$. *B.* Aus N.N'-Diglycyl-l-cystin und d-α-Brom-isocapronsäurechlorid in n-Natronlauge unter Kühlung (ABDERHALDEN, WYBERT, *B.* **49**, 2459; A., SPINNER, *H.* **106**, 300). — Gelblichweißes Pulver. Sintert bei 133°, schmilzt unscharf bei 147° und zersetzt sich wenig später. $[\alpha]_D^{20}$: —21,76° (in Alkohol; p = 2,3). Leicht löslich in Alkohol und Aceton, ziemlich leicht in Essigester, schwer in Wasser und Äther, sehr wenig in Petroläther.

Bis-[l-leucyl-glycyl]-l-cystin $C_{22}H_{40}O_8N_6S_2$ = $[(CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot CH(NH_2) \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot CH(CO_2H) \cdot CH_2 \cdot S—]_2$. *B.* Aus Bis-[(d-α-brom-isocapronyl)-glycyl]-l-cystin durch 6-tägige Einw. von bei 0° gesättigtem wäßr. Ammoniak (ABDERHALDEN, WYBERT, *B.* **49**, 2460; A., SPINNER, *H.* **106**, 301). — Farbloses amorphes Pulver. Zersetzt sich zwischen 185° und 220°. $[\alpha]_D^{18}$: —80,99° (in Wasser; c = 2,5); $[\alpha]_D^{20}$: —75,45° (in n-Salzsäure; p = 0,7). Leicht löslich in kaltem Wasser, ziemlich schwer in Methanol, schwer in Alkohol, sehr wenig in Äther, Ligroin, Aceton und Petroläther. — Gibt deutliche Biuretreaktion. Läßt sich aus schwach salpetersaurer Lösung mit NaCl und aus wäßr. Lösungen mit $(NH_4)_2SO_4$ aussalzen.

Bis-[chloracetyl-l-leucyl-glycyl]-l-cystin $C_{26}H_{42}O_{10}N_6Cl_2S_2$ = $[(CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot CH(NH \cdot CO \cdot CH_2Cl) \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot CH(CO_2H) \cdot CH_2 \cdot S—]_2$. *B.* Aus Bis-[l-leucyl-glycyl]-l-cystin und Chloracetylchlorid in n-Natronlauge (ABDERHALDEN, SPINNER, *H.* **106**, 302). — Hellgelbes Pulver. $[\alpha]_D$: —42,85° (in Alkohol; c = 2,0).

Bis-[glycyl-l-leucyl-glycyl]-l-cystin $C_{26}H_{46}O_{10}N_8S_2$ = $[(CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot CH(NH \cdot CO \cdot CH_2 \cdot NH_2) \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot CH(CO_2H) \cdot CH_2 \cdot S—]_2$. *B.* Aus Bis-[chloracetyl-l-leucyl-glycyl]-l-cystin bei 9-tägiger Einw. von konzentriertem wäßrigem Ammoniak (ABDERHALDEN, SPINNER, *H.* **106**, 303). — Schwachgelbes Pulver. $[\alpha]^{20}$: —81,78° (in Wasser; c = 2,5).

Bis-[(d-α-brom-isocapronyl)-glycyl-l-leucyl-glycyl]-l-cystin $C_{38}H_{64}O_{12}N_8Br_2S_2$ = $[(CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot CHBr \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot CH[CH_2 \cdot CH(CH_3)_2] \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot CH(CO_2H) \cdot CH_2 \cdot S—]_2$. *B.* Aus Bis-[glycyl-l-leucyl-glycyl]-l-cystin und d-α-Brom-isocapronsäurechlorid in n-Natronlauge (ABDERHALDEN, SPINNER, *H.* **106**, 303). — Gelbliches Pulver.

N.N'-Di-[d-alanyl]-l-cystin $C_{12}H_{22}O_6N_4S_2$ = $[CH_3 \cdot CH(NH_2) \cdot CO \cdot NH \cdot CH(CO_2H) \cdot CH_2 \cdot S—]_2$. *B.* Aus Bis-[d-α-brom-propionyl]-l-cystin und wäßr. Ammoniak unter Eiskühlung (ABDERHALDEN, WYBERT, *B.* **49**, 2463). — Enthält nach dem Ausfällen mit Alkohol aus Wasser 1 Mol H_2O. Färbt sich oberhalb 200° gelb und verkohlt bei höherer Temperatur. $[\alpha]_D^{20}$: —137,40° (in n-Salzsäure; p = 1,3 für wasserfreie Substanz). Leicht löslich in Wasser, sehr wenig in Alkohol und anderen organischen Lösungsmitteln.

Bis-[(d-α-brom-isocapronyl)-d-alanyl]-l-cystin $C_{24}H_{40}O_8N_4Br_2S_2$ = $[(CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot CHBr \cdot CO \cdot NH \cdot CH(CH_3) \cdot CO \cdot NH \cdot CH(CO_2H) \cdot CH_2 \cdot S—]_2$. *B.* Aus N.N'-Di-[d-alanyl]-l-cystin und d-α-Brom-isocapronsäurechlorid in 1 n-Natronlauge unter Kühlung (ABDERHALDEN, WYBERT, *B.* **49**, 2464). — Farbloses Pulver. Beginnt bei 160° sich zu zersetzen. $[\alpha]_D^{20}$: —54,53° (in Alkohol; p = 1,9). Leicht löslich in Alkohol und Aceton, ziemlich leicht in Essigester, schwer in Äther, sehr wenig in Petroläther.

Bis-[l-leucyl-d-alanyl]-l-cystin $C_{24}H_{44}O_8N_6S_2$ = $[(CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot CH(NH_2) \cdot CO \cdot NH \cdot CH(CH_3) \cdot CO \cdot NH \cdot CH(CO_2H) \cdot CH_2 \cdot S—]_2$. *B.* Aus Bis-[(d-α-brom-isocapronyl)-d-alanyl]-l-cystin bei 6-tägiger Einw. von 25%igem Ammoniak (ABDERHALDEN, WYBERT, *B.* **49**, 2465). — Färbt sich bei 177° gelb und zersetzt sich oberhalb 200°. $[\alpha]_D^{20}$: —115,29° (in Wasser; p = 0,6), —126,77° (in n-Salzsäure; p = 0,8). Leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol und anderen organischen Flüssigkeiten. Läßt sich mit NaCl und $(NH_4)_2SO_4$ leicht aussalzen und gibt eine starke Biuretreaktion.

N.N'-Di-[l-alanyl]-l-cystin $C_{12}H_{22}O_6N_4S_2$ = $[CH_3 \cdot CH(NH_2) \cdot CO \cdot NH \cdot CH(CO_2H) \cdot CH_2 \cdot S—]_2$. *B.* Aus Bis-[l-α-brom-propionyl]-l-cystin durch 6-tägige Einw. von 25%igem Ammoniak (ABDERHALDEN, WYBERT, *B.* **49**, 2461). — Wasserfreie Krystalle (aus Wasser), enthält beim Fällen aus Wasser mit Alkohol 1 Mol H_2O. Färbt sich bei 205° gelb und verkohlt bei höherer Temperatur. $[\alpha]_D^{20}$: —227,90° (in n-Salzsäure; p = 1,0 für wasserfreie Substanz).

N.N'-Di-[dl-alanyl]-l-cystin $C_{12}H_{22}O_6N_4S_2$ = $[CH_3 \cdot CH(NH_2) \cdot CO \cdot NH \cdot CH(CO_2H) \cdot CH_2 \cdot S—]_2$ *(S. 510)*. Zur Frage der optischen Einheitlichkeit des Präparates von E. FISCHER, SUZUKI (*B.* **37**, 4579) vgl. ABDERHALDEN, WYBERT, *B.* **49**, 2462.

N.N′-Di-[l-leucyl]-l-cystin $C_{18}H_{34}O_6N_4S_2$ = $[(CH_3)_2CH\cdot CH_2\cdot CH(NH_2)\cdot CO\cdot NH\cdot CH(CO_2H)\cdot CH_2\cdot S-]_2$ *(S. 511).* $[\alpha]_D$: —110,20° (in Wasser) (ABDERHALDEN, WYBERT, *B.* **49**, 2467).

Bis-[chloracetyl-l-leucyl]-l-cystin $C_{22}H_{36}O_8N_4Cl_2S_2$ = $[(CH_3)_2CH\cdot CH_2\cdot CH(NH\cdot CO\cdot CH_2Cl)\cdot CO\cdot NH\cdot CH(CO_2H)\cdot CH_2\cdot S-]_2$. *B.* Aus N.N′-Di-[l-leucyl]-l-cystin und Chloracetylchlorid in n-Natronlauge (ABDERHALDEN, WYBERT, *B.* **49**, 2467). — Amorphes Pulver; zersetzt sich bei 120°. $[\alpha]_D^{20}$: —102,8° (in Alkohol; p = 1,6). Leicht löslich in Alkohol und Aceton, ziemlich leicht löslich in Essigester, schwer in Äther, sehr wenig in Petroläther.

Bis-[bromacetyl-l-leucyl]-l-cystin $C_{22}H_{36}O_8N_4Br_2S_2$ = $[(CH_3)_2CH\cdot CH_2\cdot CH(NH\cdot CO\cdot CH_2Br)\cdot CO\cdot NH\cdot CH(CO_2H)\cdot CH_2\cdot S-]_2$. *B.* Aus N.N′-Di-[l-leucyl]-l-cystin mit Bromacetylchlorid in n-Natronlauge (ABDERHALDEN, WYBERT, *B.* **49**, 2467). — Krystalline Masse (aus Äther). Sintert bei 120°, zersetzt sich bei 166°. $[\alpha]_D^{20}$: —55,81° (in Alkohol; p = 1,7). Leicht löslich in Alkohol, ziemlich leicht in Essigester, schwer in Äther, sehr wenig in Petroläther.

Bis-[glycyl-l-leucyl]-l-cystin $C_{22}H_{40}O_8N_6S_2$ = $[(CH_3)_2CH\cdot CH_2\cdot CH(NH\cdot CO\cdot CH_2\cdot NH_2)\cdot CO\cdot NH\cdot CH(CO_2H)\cdot CH_2\cdot S-]_2$. *B.* Aus Bis-[bromacetyl-l-leucyl]-l-cystin bei sechstägiger Einw. von bei 0° gesättigtem Ammoniak (ABDERHALDEN, WYBERT, *B.* **49**, 2468). — Aus Wasser mit Alkohol gefällt. $[\alpha]_D^{20}$: —108,86° (in Wasser; p = 0,7), —134,46° (in n-Salzsäure; p = 0,8). — Gibt eine Biuretreaktion und läßt sich mit $(NH_4)_2SO_4$ und NaCl aussalzen.

b) ***Inakt. β-Oxy-α-amino-propionsäure, dl-Serin*** $C_3H_7O_3N$ = $HO\cdot CH_2\cdot CH(NH_2)\cdot CO_2H$ *(S. 511).* Über den Gehalt verschiedener Eiweißarten an Serin vgl. E. ABDERHALDEN, Biochemisches Handlexikon, Bd. IV [Berlin 1911], S. 523, 524; Bd. IX [1915], S. 100; Bd. XI [1924], S. 118; F. HOPPE-SEYLER, H. THIERFELDER, Handbuch der physiologisch- und pathologisch-chemischen Analyse, 9. Aufl. [Berlin 1924], S. 596, 598. — Titration gegen Phenolphthalein und Thymolphthalein: NELSON-GERHARDT, *H.* **105**, 275. — Das Kupfersalz des Serins gibt bei der Elektrolyse in wäßr. Lösung Glykolaldehyd (NEUBERG, SCOTT, LACHMANN, *Bio. Z.* **24**, 159). Serin liefert in wäßr. Lösung im Sonnenlicht bei Luftzutritt in Gegenwart von $FeSO_4$ Acetaldehyd (N., *Bio. Z.* **67**, 60) und Glykolaldehyd (N., *Bio. Z.* **29**, 284; Priv.-Mitt.). Gibt mit $NaNO_2$ in heißer wäßriger Lösung geringe Mengen Acetaldehyd (N., REWALD, *Bio. Z.* **67**, 134). Wird in Sodalösung durch Mercuriacetat gefällt (N., KERB, *Bio. Z.* **40**, 509). Einw. von Metaphosphorsäureäthylester in Chloroform: LANGHELD, *B.* **44**, 2078, 2087; vgl. PLIMMER, BURCH, *Soc.* **1929**, 292. — Serin geht durch Fäulnis unter Luftabschluß in β-Amino-äthylalkohol über (NORD, *Bio. Z.* **95**, 281). Liefert in der überlebenden Leber Harnstoff (LÖFFLER, *Bio. Z.* **76**, 69). — Pikrolonat. Wird oberhalb 200° dunkel und zersetzt sich bei 265° (LEVENE, VAN SLYKE, *J. biol. Chem.* **12**, 136).

Chloracetyl-dl-serin $C_5H_8O_4NCl$ = $CH_2Cl\cdot CO\cdot NH\cdot CH(CO_2H)\cdot CH_2\cdot OH$. *B.* Aus dl-Serin und Chloracetylchlorid in n-Natronlauge (E. FISCHER, ROESNER, *A.* **375**, 200). — Krystalle (aus heißem Essigester + Petroläther). F: 122—123° (korr.) nach vorhergehendem Sintern bei 120°. Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol, ziemlich leicht in Aceton und warmem Essigester, schwer in Äther, unlöslich in Petroläther, Chloroform und Benzol. Reagiert stark sauer.

[dl-α-Brom-propionyl]-dl-serin $C_6H_{10}O_4NBr$ = $CH_3\cdot CHBr\cdot CO\cdot NH\cdot CH(CO_2H)\cdot CH_2\cdot OH$. *B.* Aus dl-Serin und dl-α-Brom-propionylbromid in n-Natronlauge bei guter Kühlung (E. FISCHER, ROESNER, *A.* **375**, 203). — Plättchen (aus Essigester + Petroläther). F: ca. 143° (korr.) (schwache Gasentwicklung). Leicht löslich in Wasser und Alkohol, ziemlich leicht in Aceton; unlöslich in Petroläther.

Glycyl-dl-serin $C_5H_{10}O_4N_2$ = $H_2N\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH\cdot CH(CO_2H)\cdot CH_2\cdot OH$. *B.* Aus Chloracetyl-dl-serin mit 25%igem wäßr. Ammoniak bei Zimmertemperatur (E. FISCHER, ROESNER, *A.* **375**, 201). — Plättchen (aus Wasser + Methanol); färbt sich von 195° an gelb und schmilzt gegen 207° (korr.) unter Gasentwicklung. Sehr leicht löslich in Wasser, schwer in Methanol, unlöslich in Äther. — Gibt beim Verestern mit Methanol und Eintragen des Methylesters in methylalkoholisches Ammoniak Glycyl-dl-serin-anhydrid (Syst. No. 3636).

dl-Alanyl-dl-serin $C_6H_{12}O_4N_2$ = $CH_3\cdot CH(NH_2)\cdot CO\cdot NH\cdot CH(CO_2H)\cdot CH_2\cdot OH$. *B.* Aus [dl-α-Brom-propionyl]-dl-serin und 5 Teilen 25%igem wäßr. Ammoniak bei Zimmertemperatur (E. FISCHER, ROESNER, *A.* **375**, 204). — Nadeln (aus sehr wenig Wasser oder aus verd. Alkohol). Bräunt sich bei 205° (korr.), schmilzt unter Gasentwicklung bei 209—214° (korr.). Unlöslich in Äther, schwer löslich in Alkohol.

2. Aminoderivate der Oxycarbonsäuren $C_4H_8O_3$.

1. ***Aminoderivate der 1-Oxy-propan-carbonsäure-(1)*** $C_4H_8O_3$ = $CH_3\cdot CH_2\cdot CH(OH)\cdot CO_2H$.

1-Oxy-3-amino-propan-carbonsäure-(1), α-Oxy-γ-amino-buttersäure $C_4H_9O_3N$ = $H_2N\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH(OH)\cdot CO_2H$. *B.* Aus α-Oxy-γ-phthalimido-buttersäure durch 12-stdg. Kochen mit 25%iger Salzsäure (E. FISCHER, GÖDDERTZ, *B.* **43**, 3275). — Prismen (aus Wasser). Schmilzt gegen 191—192° (korr.). Sehr leicht löslich in Wasser, sehr wenig in heißem Alkohol, unlöslich in Äther. — Gibt beim Erhitzen auf 210° β-Oxy-α-pyrrolidon. — $C_4H_9O_3N + HCl$. Krystalle (aus Alkohol + Essigester). — Chloroplatinat. Orangefarbige Blättchen (aus Alkohol).

1-Oxy-3-dimethylamino-propan-carbonsäure-(1)-hydroxymethylat, α-Oxy-γ-dimethylamino-buttersäure-hydroxymethylat $C_7H_{17}O_4N$ = $(CH_3)_3N(OH)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH(OH)\cdot CO_2H$ bezw. zugehöriges Anhydrid, **α-Oxy-γ-dimethylamino-buttersäure-methylbetain** $C_7H_{15}O_3N$ = $\underset{O\text{———————}CO}{(CH_3)_3N\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH\cdot OH}$.

a) Linksdrehende Form, Carnitin[1]) *(S. 513)*. *V.* Carnitin wurde isoliert aus dem Muskelfleisch vom Kalb (SKWORZOW, *H.* **68**, 35), Pferd und Schwein (SMORODINZEW, *H.* **87**, 20), Ochsen (SM., *H.* **92**, 216) und Schaf (SM., *H.* **92**, 224); über das Vorkommen vgl. ferner E. ABDERHALDEN, Biochemisches Handlexikon, Bd. IV [Berlin 1911], S. 820; Bd. IX [1915], S. 210; Bd. XI [1924], S. 293; F. HOPPE-SEYLER, H. THIERFELDER, Handbuch der physiologisch- und pathologisch-chemischen Analyse, 9. Aufl. [Berlin 1924], S. 199.

b) Inaktive Form, dl-Form. *B.* Aus α-Oxy-γ-amino-buttersäure, CH_3I und Alkali in Methanol (E. FISCHER, GÖDDERTZ, *B.* **43**, 3278). — Gibt auch bei Gegenwart von überschüssiger Mineralsäure mit Phosphorwolframsäure einen krystallinen Niederschlag. — $C_7H_{15}O_3N + HCl + AuCl_3$. Gelbe Nadeln (aus verd. Salzsäure). Sintert bei 162° und schmilzt völlig bei 175—176° (korr.). — Chloroplatinat. Nädelchen. F: ca. 216° (korr.; Zers.). Unlöslich in absol. Alkohol, sehr leicht löslich in Wasser.

2. *Aminoderivate der 2-Oxy-propan-carbonsäure-(1)* $C_4H_8O_3 = CH_3\cdot CH(OH)\cdot CH_2\cdot CO_2H$.

2-Oxy-3-dimethylamino-propan-carbonsäure-(1)-hydroxymethylat, β-Oxy-γ-dimethylamino-buttersäure-hydroxymethylat $C_7H_{17}O_4N$ = $(CH_3)_3N(OH)\cdot CH_2\cdot CH(OH)\cdot CH_2\cdot CO_2H$[2]). *B.* Das Chlorid entsteht aus γ-Chlor-β-oxy-buttersäureäthylester durch Umsetzung mit 33%iger alkoh. Trimethylaminlösung im Rohr bei 100° und nachfolgender Verseifung des erhaltenen Äthylesters mit siedender verdünnter Salzsäure (ROLLETT, *H.* **69**, 63). Durch Verseifung des β-Oxy-γ-dimethylamino-buttersäurenitril-hydroxymethylats (s. u.) mit konzentrierter, wäßrig-alkoholischer Salzsäure (ENGELAND, *B.* **43**, 2706). — $C_7H_{16}O_3N\cdot Cl$. Nadeln. Schwer löslich in Alkohol (E.). — $C_7H_{16}O_3N\cdot Cl + AuCl_3$. Rotgelbe Platten. F: 145°. Zersetzt sich bei 225°. Leicht löslich (E.). — $2C_7H_{16}O_3N\cdot Cl + PtCl_4$. Tief orangefarbene Krystalle (aus 80%igem Alkohol). Zersetzt sich bei 248° (R.).

Äthylester $C_9H_{21}O_4N$ = $(CH_3)_3N(OH)\cdot CH_2\cdot CH(OH)\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Siehe bei der freien Säure. — $2C_9H_{20}O_3N\cdot Cl + PtCl_4$. Hellgelbe Nädelchen (aus 90%igem Alkohol). Zersetzt sich bei 233—234° (ROLLETT, *H.* **69**, 62); F: 210—212° (Zers.) nach vorangehendem Sintern bei 200° (ENGELAND, *B.* **43**, 2707). Leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol (R.).

Hydroxymethylat des β-Oxy-γ-dimethylamino-buttersäurenitrils $C_7H_{16}O_2N_2$ = $(CH_3)_3N(OH)\cdot CH_2\cdot CH(OH)\cdot CH_2\cdot CN$. *B.* Das Chlorid entsteht aus γ-Chlor-β-oxy-buttersäurenitril und 33%iger alkoh. Trimethylaminlösung bei 110° (ENGELAND, *B.* **43**, 2705). — Beim Erhitzen des Chlorids auf 120—130° entsteht die Verbindung $C_{14}H_{30}O_5N_2Cl_2$ (s. u.). — $C_7H_{15}ON_2\cdot Cl$. Krystalle. Sintert bei 222°; F: 224—225°. Schwer löslich in absol. Alkohol. Ist stark giftig. — $C_7H_{15}ON_2\cdot Cl + AuCl_3$. Rotgelbe Prismen. F: 124—125°.

Verbindung $C_{14}H_{30}O_5N_2Cl_2$. *B.* Aus β-Oxy-γ-dimethylamino-buttersäurenitril-chlormethylat beim Erhitzen auf 120—130° im Rohr (E., *B.* **43**, 2706). — Krystalle. — $C_{14}H_{30}O_5N_2Cl_2 + 2AuCl_3$. Krystalle. Schwer löslich in Wasser.

3. *Aminoderivate der 2-Oxy-propan-carbonsäure-(2)* $C_4H_8O_3 = (CH_3)_2C(OH)\cdot CO_2H$.

Inakt. α-Oxy-β-dimethylamino-isobuttersäure $C_6H_{13}O_3N$ = $(CH_3)_2N\cdot CH_2\cdot C(OH)(CH_3)\cdot CO_2H$ *(S. 516)*. *B.* Aus dem Äthylester beim Kochen mit Wasser (FOURNEAU, TIFFENEAU, *Bl.* [4] **15**, 24).

---

[1]) Wurde nach dem Literatur-Schlußtermin des Ergänzungswerkes (1. I. 1920) von ENGELAND (*B.* **54**, 2208) für β-Oxy-β'-dimethylamino-isobuttersäure-methylbetain gehalten, dann aber von TOMITA, SENDJU (*H.* **169**, 276) als β-Oxy-γ-dimethylamino-buttersäure-methylbetain erkannt; vgl. auch CRAWFORD, KENYON, *Soc.* **1927**, 398.

[2]) Racem-Form des Carnitins, vgl. vorstehende Anm.

Äthylester $C_8H_{17}O_3N = (CH_3)_2N\cdot CH_2\cdot C(OH)(CH_3)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ *(S. 516)*. *B.* Aus α-Chlor-β-oxy-isobuttersäureäthylester und 3 Mol Dimethylamin in Benzollösung bei 100° (FOURNEAU, TIFFENEAU, *Bl.* [4] 15, 24). Aus α-Chlor-β-acetoxy-isobuttersäureäthylester bezw. α-Chlor-β-benzoyloxy-isobuttersäureäthylester und 4 Mol Dimethylamin bei 100° bezw. 125—130° (F., T.). — Kp: 192—194°. — Wird durch kaltes Wasser langsam, durch siedendes Wasser sofort zur freien Säure verseift.

Inakt. α-Isovaleryloxy-β-dimethylamino-isobuttersäurepropylester $C_{14}H_{27}O_4N = (CH_3)_2N\cdot CH_2\cdot C(CH_3)[O\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)_2]\cdot CO_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_3$ *(S. 517)*. $C_{14}H_{27}O_4N + HBr$ (Quietol). Physiologische Wirkung: ASTOLFONI, *C.* 1911 I, 1602.

3. Aminoderivate der Oxycarbonsäuren $C_5H_{10}O_3$.

1. ***Aminoderivat der 1-Oxy-butan-carbonsäure-(1)*** $C_5H_{10}O_3 = CH_3\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH(OH)\cdot CO_2H$.

1-Oxy-4-amino-butan-carbonsäure-(1), α-Oxy-δ-amino-n-valeriansäure $C_5H_{11}O_3N = H_2N\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH(OH)\cdot CO_2H$ *(S. 518)*. *B.* Aus α-Oxy-δ-benzamino-n-valeriansäure durch Erwärmen mit $33^0/_0$iger Salzsäure (SÖRENSEN, HÖYRUP, ANDERSEN, *H.* 76, 75). — F: 190° (korr.; Capillarrohr), 212—215° (MAQUENNEscher Block). Reagiert in wäßr. Lösung neutral.

2. ***Aminoderivat der 3-Oxy-butan-carbonsäure-(1)*** $C_5H_{10}O_3 = CH_3\cdot CH(OH)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO_2H$.

γ-Oxy-α.δ-diamino-n-valeriansäure, γ-Oxy-ornithin $C_5H_{12}O_3N_2 = H_2N\cdot CH_2\cdot CH(OH)\cdot CH_2\cdot CH(NH_2)\cdot CO_2H$. *B.* Aus γ-Oxy-δ-amino-α-benzamino-n-valeriansäure durch Erwärmen mit konz. Salzsäure auf dem Wasserbad (HAMMARSTEN, *C.* 1916 II, 1144). — $2C_5H_{12}O_3N_2 + 2HCl + PtCl_4 + 1^1/_2$ (oder 1) H_2O. Gelbliche Nadeln. Zersetzt sich teilweise bei 200°. — **Pikrat** $C_5H_{12}O_3N_2 + C_6H_3O_7N_3 + H_2O$. F: 185—190° (MAQUENNEscher Block; Zers.).

3. ***Aminoderivat der 4-Oxy-butan-carbonsäure-(1)*** $C_5H_{10}O_3 = HO\cdot CH_2\cdot [CH_2]_3\cdot CO_2H$.

4-Oxy-1-amino-butan-carbonsäure-(1), δ-Oxy-α-amino-n-valeriansäure $C_5H_{11}O_3N = HO\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH(NH_2)\cdot CO_2H$ *(S. 519)*. *B.* Durch Verseifung der δ-Oxy-α-benzamino-n-valeriansäure mit starker Salzsäure (SÖRENSEN, HÖYRUP, ANDERSEN, *H.* 76, 59).

4. Aminoderivat einer x-Oxy-pentan-carbonsäure-(1) $C_6H_{12}O_3 = C_5H_{10}(OH)\cdot CO_2H$.

x-Oxy-x-amino-n-capronsäure $C_6H_{13}O_3N = C_5H_9(OH)(NH_2)\cdot CO_2H$. *B.* Aus Chondrosaminsäure durch Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure und Phosphoniumjodid auf 100° im Rohr (LEVENE, LA FORGE, *J. biol. Chem.* 20, 437). — Krystalle (aus verd. Methanol). F: 222—223° (Zers.; unkorr.).

5. Aminoderivat der 4-Oxy-4-methyl-pentan-carbonsäure-(2) $C_7H_{14}O_3 = (CH_3)_2C(OH)\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)\cdot CO_2H$.

γ-Oxy-α-[β-amino-äthylamino]-α-methyl-isocapronsäure $C_9H_{20}O_3N_2 = (CH_3)_2C(OH)\cdot CH_2\cdot C(CH_3)(CO_2H)\cdot NH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot NH_2$.

Inneres Anhydrid $C_9H_{18}O_2N_2$ (= $(CH_3)_2C\cdot O\cdot CO$ über CH_2—$C(CH_3)\cdot NH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot NH_2$ oder $(CH_3)_2C(OH)\cdot CH_2\cdot C(CH_3)\cdot NH\cdot CH_2$ über CO——NH·CH_2 ?). *B.* Entsteht bei Behandlung von Diacetonalkohol mit je 1 Mol Äthylendiaminhydrochlorid, KCN und KOH bei 60° und nachfolgendem Eindampfen mit rauchender Salzsäure (KOHN, OSTERSETZER, *M.* 34, 783). — Prismen (aus heißem Alkohol). F: 174°. Fast unlöslich in Äther, leicht löslich in Wasser mit stark alkal. Reaktion. — **Pikrat** $C_9H_{18}O_2N_2 + C_6H_3O_7N_3$. F: 154°. — $C_9H_{18}O_2N_2 + 2(CO_2H)_2 + {}^1/_2H_2O$. Täfelchen (aus Wasser). F: 160° (Zers.).

2. Aminoderivat einer Oxy-carbonsäure mit 4 Sauerstoffatomen.

Aminoderivat der 3.4-Dioxy-butan-carbonsäure-(1) $C_5H_{10}O_4$ = HO·CH_2·CH(OH)·CH_2·CH_2·CO_2H.

3.4-Dioxy-1-amino-butan-carbonsäure-(1), γ.δ-Dioxy-α-amino-n-valeriansäure $C_5H_{11}O_4N$ = HO·CH_2·CH(OH)·CH_2·CH(NH_2)·CO_2H *(S. 521)*. — Cu($C_5H_{10}O_4N$)$_2$. *B.* Salzsaures δ-Oxy-α-amino-γ-valerolacton wird nacheinander mit Silbercarbonat und Kupfercarbonat umgesetzt (HAMMARSTEN, *C.* **1916** II, 1144). Hellazurblaue Nadeln. Leicht löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol und Äther.

3. Aminoderivat einer Oxy-carbonsäure mit 5 Sauerstoffatomen.

Aminoderivat der 2-Oxy-propan-dicarbonsäure-(1.3) $C_5H_8O_5$ = HO_2C·CH_2·CH(OH)·CH_2·CO_2H.

2-Oxy-1-amino-propan-dicarbonsäuren-(1.3), β-Oxy-α-amino-glutarsäuren, β-Oxy-glutaminsäuren $C_5H_9O_5N$ = HO_2C·CH(NH_2)·CH(OH)·CH_2·CO_2H.

a) Rechtsdrehende Form, d-β-Oxy-glutaminsäure. *B.* Entsteht neben anderen Produkten bei der Spaltung von Casein durch siedende verdünnte Schwefelsäure (DAKIN, *Biochem. J.* **12**, 306). Entsteht in gleicher Weise aus Gliadin und Glutenin (D., *Biochem. J.* **13**, 424). — Prismen (aus Wasser). Sintert bei ca. 100°, geht bei höherer Temperatur langsam in eine glasige Masse über (unter teilweiser Bildung einer Oxy-pyrrolidon-carbonsäure?). Dreht in wäßr. Lösung schwach nach rechts; die Drehung wird durch HCl-Zusatz verstärkt. Äußerst leicht löslich in Wasser, leicht in Eisessig, schwer in Methanol, fast unlöslich in Alkohol und Äther. — Bei Oxydation mit dem Natriumsalz des p-Toluol-sulfonsäurechloramids und nachfolgender Umsetzung mit p-Nitro-phenylhydrazin entsteht das p-Nitrophenyl-osazon der β.γ-Dioxo-buttersäure. Beim Erhitzen mit rauchender Jodwasserstoffsäure im Rohr auf 145—150° entsteht d-Glutaminsäure. β-Oxy-glutaminsäure liefert beim Erwärmen mit Zinkstaub eine intensive Pyrrolreaktion und gibt beim Erwärmen mit Diazobenzolsulfonsäure in NaOH Rotfärbung. — $CuC_5H_7O_5N$. Blau. Äußerst leicht löslich in Wasser. — $Ag_2C_5H_7O_5N$. Krystallinisch. — Ca($C_5H_8O_5N$)$_2$. Äußerst leicht löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol. — Ba($C_5H_8O_5N$)$_2$. Leicht löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol. — $PbC_5H_7O_5N$. Weißer Niederschlag. Leicht löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol. — Brucinsalz $C_{23}H_{26}O_4N_2 + C_5H_9O_5N$. Nadeln (aus Methanol; aus Wasser mit Krystallwasser). Schmilzt wasserhaltig bei ca. 110°, wasserfrei oberhalb 200° (Zers.). $[\alpha]_D^{20}$: —25,0° (in Wasser; c = 1). Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol, fast unlöslich in Aceton. — Strychninsalz $C_{21}H_{22}O_2N_2 + C_5H_9O_5N$. Nadeln (aus Wasser oder verd. Butylalkohol). Wird bei 165—175° weich, schmilzt bei ca. 245°. Leicht löslich in Wasser und Methanol. $[\alpha]_D^{20}$: —26,3° (in Wasser; c = 1,7).

b) Inaktive Form, dl-β-Oxy-glutaminsäure. *B.* Beim Kochen von Hydantoin-[β-acrylsäure]-(5) (Formel I) mit Barytwasser (DAKIN, *Biochem. J.* **13**, 410). Aus Hydantoin-[β-brompropionsäure]-(5) (Formel II) beim Erhitzen mit rauchender Salzsäure oder Brom-

I. NH·CO·CH·CH:CH·CO_2H
   CO——NH

II. NH·CO·CH·CHBr·CH_2·CO_2H
    CO——NH

wasserstoffsäure und nachfolgendem Kochen mit Kalkwasser (D.). — Weißes Pulver. Sehr leicht löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol und den meisten organischen Lösungsmitteln. — Beim Erhitzen auf 105° entsteht unter Wasserabspaltung eine Verbindung $C_5H_7O_4N$ (= Oxypyrrolidoncarbonsäure?). Mit Diazobenzolsulfonsäure in Natronlauge entsteht eine kirschrote, in Sodalösung eine orangerote Färbung. — $CuC_5H_7O_5N$. Blaugrünes Pulver. Leicht löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol. — Ca($C_5H_8O_5N$)$_2$. Leicht löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol. — $CaC_5H_7O_5N$. Leicht löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol. — Strychninsalz $C_{21}H_{22}O_2N_2 + C_5H_9O_5N$. Nadeln (aus Butylalkohol). Leicht löslich in Wasser und Methanol, weniger löslich in Alkohol.

4. Aminoderivate der Oxy-carbonsäuren mit 6 Sauerstoffatomen.

Aminoderivate der Oxy-carbonsäuren $C_6H_{12}O_6$.

Aminoderivate der 2.3.4.5-Tetraoxy-pentan-carbonsäuren-(1) $C_6H_{12}O_6 = HO \cdot CH_2 \cdot CH(OH) \cdot CH(OH) \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot CO_2H$.

Zusammenfassende Arbeit über Hexosaminsäuren: LEVENE, *Bio. Z.* **124**, 37.

2.3.4.5-Tetraoxy-1-amino-pentan-carbonsäuren-(1) $C_6H_{13}O_6N = HO \cdot CH_2 \cdot CH(OH) \cdot CH(OH) \cdot CH(OH) \cdot CH(NH_2) \cdot CO_2H$.

a) ***d-Ribohexosaminsäure*** $C_6H_{13}O_6N = HO \cdot CH_2 \cdot \overset{H}{\underset{OH}{C}}—\overset{H}{\underset{OH}{C}}—\overset{H}{\underset{OH}{C}}—CH(NH_2) \cdot CO_2H$[1]. *B.* Man behandelt d-Ribosimin mit konzentrierter wäßriger Blausäure und verseift das Reaktionsprodukt mit konz. Salzsäure (LEVENE, LA FORGE, *J. biol. Chem.* **20**, 441). — Nadeln (aus verd. Methanol). F: 198° (unkorr.; Zers.). $[\alpha]_D^{20}$: anfangs —22,26°, nach 24 Stdn. —9,4° (in 2,5%iger Salzsäure; p = 6,8).

b) ***d-Glucosaminsäure, Chitosaminsäure*** $C_6H_{13}O_6N = HO \cdot CH_2 \cdot \overset{H}{\underset{OH}{C}}—\overset{H}{\underset{OH}{C}}—\overset{OH}{\underset{H}{C}}—CH(NH_2) \cdot CO_2H$ *(S. 522)*[2]. *Darst.* Man oxydiert salzsaures Glucosamin mit gelbem HgO in wäßr. Lösung auf dem Wasserbad und zerlegt das gewonnene glucosaminsaure Quecksilber mit H_2S (PRINGSHEIM, RUSCHMANN, *B.* **48**, 681). — Geht beim Erhitzen mit Wasser und Pyridin im Rohr auf 105° zum Teil in Epichitosaminsäure über (LEVENE, *J. biol. Chem.* **26**, 369; **36**, 77; *Bio. Z.* **124**, 48). Chitosaminsäure liefert bei Desaminierung mittels $AgNO_2$ und HCl Chitarsäure (L., *J. biol. Chem.* **36**, 92); bei darauffolgender Einw. von Salpetersäure entsteht 2.5-Anhydro-d-zuckersäure (Syst. No. 2617) (L., LA FORGE, *J. biol. Chem.* **20**, 442; L., *Bio. Z.* **124**, 69). Gibt in wäßr. Lösung mit Dimethylsulfat und $Ba(OH)_2$ Betain und einen Sirup, der FEHLINGsche Lösung reduziert (Tetrose?) (PR., *B.* **48**, 1159). — Brucinsalz $C_{23}H_{26}O_4N_2 + C_6H_{13}O_6N$. Bräunt sich bei 210°, schmilzt bei 228° bis 230°. Unlöslich in Alkohol und anderen organischen Lösungsmitteln (NEUBERG, *B.* **35**, 4014).

c) ***Epichitosaminsäure*** $C_6H_{13}O_6N = HO \cdot CH_2 \cdot \overset{H}{\underset{OH}{C}}—\overset{H}{\underset{OH}{C}}—\overset{OH}{\underset{H}{C}}—CH(NH_2) \cdot CO_2H$. *B.* Aus Chitosaminsäure beim Erhitzen der wäßr. Lösung mit Pyridin auf 105° im Autoklaven; die Reindarstellung erfolgt über das Lacton, aus dem die Säure durch Einw. von Barytwasser gewonnen wird (LEVENE, *J. biol. Chem.* **36**, 77; *Bio. Z.* **124**, 48). — Nadeln. F: 198° (unkorr.; Zers.). $[\alpha]_D^{20}$: anfangs +10°, im Gleichgewicht +39° (in Wasser; c = 2). — Gibt mit $AgNO_2$ und HCl Anhydro-d-mannonsäure (Syst. No. 2616) (LEVENE, *J. biol. Chem.* **36**, 91).

d) ***Dextro-d-xylohexosaminsäure*** $C_6H_{13}O_6N = HO \cdot CH_2 \cdot \overset{H}{\underset{OH}{C}}—\overset{OH}{\underset{H}{C}}—\overset{H}{\underset{OH}{C}}—CH(NH_2) \cdot CO_2H$. *B.* Bei der Umsetzung von l-Xylosimin mit Blausäure in Gegenwart von NH_3 und nachfolgender Verseifung mit konz. Salzsäure erhält man ein Gemisch aus Dextro- und Laevo-d-xylohexosaminsäure, in dem die erstere überwiegt; man trennt die beiden Epimeren durch fraktionierte Krystallisation aus verd. Methanol und Wasser

[1]) Wurde nach dem Literatur-Schlußtermin des Ergänzungswerkes [1. I. 1920] von LEVENE, CLARK (*J. biol. Chem.* **46**, 25) in zwei epimere Formen, Dextro-d- und Laevo-d-ribohexosaminsäure gespalten.

[2]) Zur Konfiguration vgl. S. 458 Anm. 1.

(Levene, La Forge, *J. biol. Chem.* **21**, 351; L., *J. biol. Chem.* **36**, 83; *Bio. Z.* **124**, 52). — Krystalle (aus verd. Methanol). F: 224° (unkorr.; Zers.). $[\alpha]_D^{20}$: +14,0° (in Wasser; c = 2). — Dextro-d-xylohexosaminsäure gibt bei Desaminierung mit $AgNO_2$ und HCl und nachfolgender Oxydation mit Salpetersäure 2.5-Anhydro-d-idozuckersäure (Syst. No. 2617) (L., *J. biol. Chem.* **36**, 93; *Bio. Z.* **124**, 73). — Verhalten des rohen, nicht in Dextro- und Laevo-d-xylohexosaminsäure getrennten Epimerengemisches beim Erhitzen mit Wasser und Pyridin im Rohr auf 105°: L., *J. biol. Chem.* **26**, 369. Das Epimerengemisch gibt mit Benzaldehyd in mit HCl gesättigter alkoh. Suspension „Dibenzal-d-xylohexosaminsäureäthylester" (s. u.) (L., La F.).

„Dibenzal-d-xylohexosaminsäureäthylester" $C_{22}H_{25}O_6N = (C_6H_5 \cdot CH)_2C_6H_8O_4N(CO_2 \cdot C_2H_5)$. *B.* Man versetzt eine mit HCl gesättigte alkoh. Suspension des rohen Dextro- und Laevo-d-xylohexosaminsäuregemisches mit Benzaldehyd (L., La F., *J. biol. Chem.* **21**, 356). — $C_{22}H_{25}O_6N + HCl$. Krystalle (aus absol. Alkohol). F: 217° (unkorr.).

e) ***Laevo-d-xylohexosaminsäure*** $C_6H_{13}O_6N$ =

$$HO \cdot CH_2 \cdot \underset{OH}{\overset{H}{C}} - \underset{H}{\overset{OH}{C}} - \underset{OH}{\overset{H}{C}} - CH(NH_2) \cdot CO_2H$$

B. S. o. bei Dextro-d-xylohexosaminsäure (Levene, *J. biol. Chem.* **36**, 83, 87; *Bio. Z.* **124**, 52). — Krystalle (aus verd. Methanol). F: 200° (unkorr.; Zers.). $[\alpha]_D^{20}$ anfangs: —11,0°; im Gleichgewicht: —31,5° (in Wasser; c = 2). — Gibt bei Desaminierung mit $AgNO_2$ und HCl und nachfolgender Oxydation mit Salpetersäure 2.5-Anhydro-l-zuckersäure (Syst. No. 2617) (L., *J. biol. Chem.* **36**, 93; *Bio. Z.* **124**, 71).

f) ***Chondrosaminsäure*** $C_6H_{13}O_6N$ = $HO \cdot CH_2 \cdot \underset{OH}{\overset{H}{C}} - \underset{H}{\overset{OH}{C}} - \underset{H}{\overset{OH}{C}} - CH(NH_2) \cdot CO_2H$. *B.* Entsteht neben Epichondrosaminsäure aus d-Lyxosimin und HCN in Wasser bei Gegenwart von NH_3 bei 37—40° durch nachfolgende Verseifung mit HCl (Levene, La Forge, *J. biol. Chem.* **22**, 333; L., *J. biol. Chem.* **36**, 80; *Bio. Z.* **124**, 51). Chondrosaminsäure entsteht aus Chondrosamin durch Oxydation mit Bromwasser bei 35—40° (L., La F., *J. biol. Chem.* **20**, 436) oder durch Oxydation mit HgO in Wasser bei kurzem Erwärmen (L., *J. biol. Chem.* **31**, 615). — Nadeln (aus Wasser, 50%igem Methanol oder 50%igem Alkohol). Färbt sich bei 190° dunkel, ohne zu schmelzen. $[\alpha]_D^{20}$ anfangs: —17,94°; im Gleichgewicht $[\alpha]_D^{20}$: —31,89° (in 2,5%iger Salzsäure; c = 5) (L., *J. biol. Chem.* **31**, 615). — Verhalten des rohen, nicht in Chondrosaminsäure und Epichondrosaminsäure getrennten Epimerengemisches beim Erhitzen mit Wasser und Pyridin im Rohr auf 100°: L., *J. biol. Chem.* **26**, 369. Chondrosaminsäure gibt mit $AgNO_2$ und HCl Anhydrogalaktonsäure (L., *J. biol. Chem.* **26**, 150; **31**, 618; *Bio. Z.* **124**, 68); bei weiterer Oxydation mit Salpetersäure entsteht 2.5-Anhydro-schleimsäure (L., La F., *J. biol. Chem.* **20**, 439; **22**, 334; L., *J. biol. Chem.* **36**, 92; *Bio. Z.* **124**, 73). Wird durch Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure und PH_4I im Rohr auf 100° zu einer x-Oxy-x-amino-n-capronsäure (S. 549) reduziert (L., La F., *J. biol. Chem.* **20**, 437).

g) ***Epichondrosaminsäure*** $C_6H_{13}O_6N$ = $HO \cdot CH_2 \cdot \underset{OH}{\overset{H}{C}} - \underset{H}{\overset{OH}{C}} - \underset{H}{\overset{OH}{C}} - CH(NH_2) \cdot CO_2H$. *B.* S. o. bei Chondrosaminsäure. — F: 206° (unkorr.; Zers.); $[\alpha]_D^{20}$: +8° (in Wasser; c = 2) (L., *J. biol. Chem.* **36**, 80; *Bio. Z.* **124**, 51). — Gibt mit $AgNO_2$ und HCl Anhydrotalonsäure (L., *J. biol. Chem.* **31**, 611; *Bio. Z.* **124**, 67), bei weiterer Oxydation mit Salpetersäure entsteht 2.5-Anhydro-d-taloschleimsäure (L., *J. biol. Chem.* **31**, 612; **36**, 92; *Bio. Z.* **124**, 75).

5. Aminoderivate der Oxy-carbonsäuren mit 7 Sauerstoffatomen.

Aminoderivate der Oxy-carbonsäuren $C_7H_{14}O_7$.

Aminoderivate der 1.3.4.5.6-Pentaoxy-hexan-carbonsäuren-(1) $C_7H_{14}O_7$ = $HO \cdot CH_2 \cdot CH(OH) \cdot CH(OH) \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot CH(OH) \cdot CO_2H$.

1.3.4.5.6-Pentaoxy-2-amino-hexan-carbonsäuren-(1) $C_7H_{15}O_7N = HO \cdot CH_2 \cdot CH(OH) \cdot CH(OH) \cdot CH(OH) \cdot CH(NH_2) \cdot CH(OH) \cdot CO_2H$.

a) *Dextro-d-glucosaminheptonsäure, Dextro-d-chitosaminheptonsäure*

$$C_7H_{15}O_7N = HO\cdot CH_2\cdot \underset{OH}{\overset{H}{C}}-\underset{OH}{\overset{H}{C}}-\underset{H}{\overset{OH}{C}}-CH(NH_2)\cdot CH(OH)\cdot CO_2H$$

(vgl. Hptw. S. 523). *B.* Bei der Umsetzung von salzsaurem d-Glucosamin mit HCN in wäßr. Lösung in Gegenwart von NH_3 und nachfolgender Verseifung mit siedendem Barytwasser erhält man ein Gemisch aus Dextro- und Laevo-d-chitosaminheptonsäure, in dem die erstere überwiegt; man trennt die beiden Epimeren durch fraktionierte Krystallisation aus Wasser (LEVENE, *J. biol. Chem.* **24**, 55; L., MATSUO, *J. biol. Chem.* **39**, 109; L., *Bio. Z.* **124**, 78). — Prismen (aus Wasser). F: 192° (Zers.). $[\alpha]_D^{20}$: anfangs +6,5°; im Gleichgewicht +2,75° (in 2,5%iger Salzsäure; c = 4). — Bei Einw. von $AgNO_2$ und Salzsäure und nachfolgender Oxydation mit HNO_3 entsteht eine rechtsdrehende Trioxyglutarsäure (S. 192) (L., M., *J. biol. Chem.* **39**, 116).

b) *Laevo-d-chitosaminheptonsäure* $C_7H_{15}O_7N =$

$$HO\cdot CH_2\cdot \underset{OH}{\overset{H}{C}}-\underset{OH}{\overset{H}{C}}-\underset{H}{\overset{OH}{C}}-CH(NH_2)\cdot CH(OH)\cdot CO_2H.$$

B. S. o. bei Dextro-d-chitosaminheptonsäure. — Nadeln (aus 25%igem Alkohol). F: 139° (korr.; Zers.) (LEVENE, MATSUO, *J. biol. Chem.* **39**, 111; L., *Bio. Z.* **124**, 80). $[\alpha]_D^{20}$: anfangs —7,5°; nach 24 Stdn. —12,0° (in 2,5%iger Salzsäure; c = 2).

c) *Dextro-d-chondrosaminheptonsäure* $C_7H_{15}O_7N =$

$$HO\cdot CH_2\cdot \underset{OH}{\overset{H}{C}}-\underset{H}{\overset{OH}{C}}-\underset{H}{\overset{OH}{C}}-CH(NH_2)\cdot CH(OH)\cdot CO_2H.$$

B. Bei der Umsetzung von salzsaurem d-Chondrosamin mit HCN in wäßr. Lösung in Gegenwart von NH_3 bei 45° und nachfolgender Verseifung mit siedendem Barytwasser erhält man ein Gemisch aus Dextro- und Laevo-d-chondrosaminheptonsäure, in dem die letztere überwiegt; man trennt das Epimerengemisch durch fraktionierte Krystallisation aus Wasser (LEVENE, *J. biol. Chem.* **26**, 153; L., MATSUO, *J. biol. Chem.* **39**, 107; L., *Bio. Z.* **124**, 82). — $[\alpha]_D^{20}$: anfangs +42,5°; im Gleichgewicht +65,0° (in 2,5%iger Salzsäure; c = 2).

d) *Laevo-d-chondrosaminheptonsäure* $C_7H_{15}O_7N =$

$$HO\cdot CH_2\cdot \underset{OH}{\overset{H}{C}}-\underset{H}{\overset{OH}{C}}-\underset{H}{\overset{OH}{C}}-CH(NH_2)\cdot CH(OH)\cdot CO_2H.$$

B. S. o. bei Dextro-d-chondrosaminheptonsäure. — Prismen (aus Wasser). F: 139° (korr.; Zers.) (LEVENE, MATSUO, *J. biol. Chem.* **39**, 108; L., *Bio. Z.* **124**, 81). $[\alpha]_D^{20}$: anfangs —8,25°; im Gleichgewicht —13,00° (in 2,5%iger Salzsäure; c = 4). — Bei Einw. von $AgNO_2$ und Salzsäure und nachfolgender Oxydation mit HNO_3 entsteht eine rechtsdrehende Trioxyglutarsäure (S. 193) (L., M., *J. biol. Chem.* **39**, 113).

H. Amino-oxo-carbonsäuren.

Aminoderivate der Oxo-carbonsäuren mit 3 Sauerstoffatomen.

a) Aminoderivate der Oxo-carbonsäuren $C_nH_{2n-2}O_3$.

Aminoderivate der Oxo-carbonsäuren $C_6H_{10}O_3$.

1. *Aminoderivat der 2-Oxo-pentan-carbonsäure-(3)* $C_6H_{10}O_3 = CH_3\cdot CH_2\cdot CH(CO\cdot CH_3)\cdot CO_2H$.

γ.γ.γ-Trichlor-β-äthoxalylamino-α-acetyl-buttersäureäthylester, „Acetessigester-chloral-oxamäthan" $C_{12}H_{16}O_6NCl_3 = C_2H_5\cdot O_2C\cdot CO\cdot NH\cdot CH(CCl_3)\cdot CH(CO\cdot CH_3)\cdot$

$CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Durch Erwärmen von Natriumacetessigester mit N-[α.β.β.β-Tetrachlor-äthyl]-oxamidsäureäthylester in Äther und nachfolgende Behandlung mit kalter verdünnter Schwefelsäure (FEIST, *B.* **47**, 1188). — Krystalle (aus Petroläther). F: 64—65°.

2. ***Aminoderivat der 3-Oxo-2-methyl-butan-carbonsäure-(2)*** $C_6H_{10}O_3 = CH_3 \cdot CO \cdot C(CH_3)_2 \cdot CO_2H$.

γ-Diäthylamino-α.α-dimethyl-acetessigsäureäthylester $C_{12}H_{23}O_3N = (C_2H_5)_2N \cdot CH_2 \cdot CO \cdot C(CH_3)_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Aus 1 Mol γ-Brom-α.α-dimethyl-acetessigester und 2 Mol Diäthylamin in Äther bei 0° (GAULT, THIRODE, *C. r.* **150**, 1124). — Kp_{14}: 118°. — Wird durch siedende verdünnte Salzsäure unter Bildung von Diäthylaminomethyl-isopropyl-keton gespalten.

b) Aminoderivat einer Oxo-carbonsäure $C_nH_{2n-4}O_3$.

Aminoderivat der 2-Oxo-äthen-carbonsäure-(1) $C_3H_2O_3 = CO{:}CH \cdot CO_2H$.

β.β-Bis-äthylamino-α-carbäthoxyamino-acrylsäurenitril $C_{10}H_{18}O_2N_4 = (C_2H_5 \cdot NH)_2C{:}C(CN) \cdot NH \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ bezw. desmotrope Formen. *B.* Aus β.β-Dichlor-α-carbäthoxyimino-propionsäurenitril *(Hptw. Bd. III, S. 623)* und Äthylamin in Äther (DIELS, GUKASSIANZ, *B.* **43**, 3317). — Tafeln (aus Essigester). F: 104° (korr.). Schwer löslich in heißem Wasser, Äther und Petroläther, sehr leicht in Alkohol, Chloroform und Aceton.

I. Amino-sulfonsäuren.

Aminoderivate der Monosulfonsäuren $C_nH_{2n+2}O_3S$.

1. Aminoderivat der Äthansulfonsäure $C_2H_6O_3S = CH_3 \cdot CH_2 \cdot SO_3H$.

2-Amino-äthan-sulfonsäure-(1), Taurin $C_2H_7O_3NS = H_2N \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot SO_3H$ bezw. $H_3N \cdot CH_2 \cdot CH_2$ / O——SO_2 *(S. 528)*. *V.* In Testikeln, Ovarien und Darmblindsäcken der Echinoderme Astropecten aurantiacus (KOSSEL, EDLBACHER, *H.* **94**, 271). In den Muskeln der Miesmuschel (Mytilus edulis) (JANSEN, *H.* **85**, 232). In Pholas dactylus (DUBOIS, *C. r.* **166**, 579; *C.* **1919** I, 1387). In Austern (SUZUKI, *C.* **1918** I, 1043). In der Schnecke Haliotis (C. L. A. SCHMIDT, WATSON, *J. biol. Chem.* **33**, 499). Taurin fehlt im Harn von Kephalopoden (v. FÜRTH, *H.* **33**, 372; HENZE, *H.* **43**, 478). Taurin findet sich im Kabeljau (YOSHIMURA, KANAI, *H.* **88**, 350) und im Rogen verschiedener Fische (KÖNIG, GROSSFELD, *Bio. Z.* **54**, 371). Über das Vorkommen von Taurin vgl. ferner F. HOPPE-SEYLER, H. THIERFELDER, Handbuch der physiologisch- und pathologisch-chemischen Analyse, 9. Aufl. [Berlin 1924], S. 249; E. ABDERHALDEN, Biochemisches Handlexikon, Bd. IV [Berlin 1911], S. 953; Bd. XI [1924], S. 425. — *Darstellung* aus dem Muskelsaft der Seeohr-Schnecke (Haliotis): Man fällt aus dem Muskelsaft mit Eisessig das Eiweiß aus und kocht das Filtrat mit starker Salzsäure, bis auf Alkoholzusatz kein Eiweiß mehr ausgefällt wird. Die stark eingedampfte Flüssigkeit wird dann mit Alkohol versetzt, wobei das Taurin auskrystallisiert (C. L. A. SCHMIDT, WATSON, *J. biol. Chem.* **33**, 499). — Durch Erwärmen mit $H_2O_2 + FeSO_4$ und Versetzen des Reaktionsproduktes mit p-Nitro-phenylhydrazin entsteht Glyoxal-p-nitro-phenylosazon (MANDEL, NEUBERG, *Bio. Z.* **71**, 183). — Rolle des Taurins bei der Luminescenz von Pholas dactylus: DUBOIS, *C. r.* **166**, 579; *C.* **1919** I, 387. — Taurin liefert mit Fäulnisbakterien Thioschwefelsäure (NEUBERG, RUBIN, *Bio. Z.* **67**, 87). Pathogene Bakterien entwickeln keinen Schwefelwasserstoff (SASAKI, OTSUKA, *Bio. Z.* **39**, 213). {Verhalten des Taurins im tierischen Organismus: SALKOWSKI, *B.* **5**, 637; **6**, 744; CECH, *B.* **10**, 1461}; SCH., v. ADELUNG, WATSON, *J. biol. Chem.* **33**, 501. — Taurin gibt eine intensive Färbung mit Ninhydrin (NEUBERG, *Bio. Z.* **56**, 502). Färbt sich mit Phenol und Hypochloriten intensiv blau (THOMAS, *Bl.* [4] **11**, 798). Nachweis im Harn durch β-Naphthalinsulfochlorid: BERGELL, *H.* **97**, 260. Taurin läßt sich durch Formoltitration bestimmen (BUGLIA, COSTANTINO, *H.* **82**, 453). Der Aminostickstoff läßt sich nach VAN SLYKES Methode bestimmen (FOSTER, HOOPER, *J. biol. Chem.* **38**, 360).

β-Ureido-äthan-α-sulfonsäure, Taurocarbaminsäure $C_3H_8O_4N_2S = H_2N\cdot CO\cdot NH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot SO_3H$ *(S. 530)*. *B.* Aus Taurin und Glykokoll in der überlebenden Leber (?) (PHILOSOPHOW, *Bio. Z.* **26**, 133; vgl. indessen LIPPICH, *H.* **68**, 292). — F: 182° (ohne Zers.) (PH.); schmilzt unscharf bei 182° (unter Zersetzung) (L.). — Wird durch Mercurinitrat bei Abwesenheit von Chloriden nahezu quantitativ gefällt (PH.).

2. Aminoderivate der Propan-sulfonsäuren $C_3H_8O_3S$.

1. ***Aminoderivat der Propan-sulfonsäure-(1)*** $C_3H_8O_3S = CH_3\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot SO_3H$.

2-Amino-propan-sulfonsäure-(1) $C_3H_9O_3NS = CH_3\cdot CH(NH_2)\cdot CH_2\cdot SO_3H$. Wurde von GABRIEL, v. HIRSCH (*B.* **29**, 2750) fälschlich als 1-Amino-propan-sulfonsäure-(2) beschrieben (vgl. GABRIEL, OHLE, *B.* **50**, 817). — *B.* Durch Anlagerung von schwefliger Säure an Propylenimin (G., H.). — Säulenförmige Krystalle. F: ca. 323° (Zers.) (G., O.).

2. ***Aminoderivat der Propan-sulfonsäure-(2)*** $C_3H_8O_3S = CH_3\cdot CH(CH_3)\cdot SO_3H$.

1-Amino-propan-sulfonsäure-(2), β-Methyl-taurin $C_3H_9O_3NS = H_2N\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)\cdot SO_3H$ *(S. 531)*. Die Bildung nach GABRIEL, v. HIRSCH (*B.* **29**, 2750) aus Propylenimin und H_2SO_3 ist zu streichen; bei dieser Reaktion entsteht 2-Amino-propan-sulfonsäure-(1) (G., OHLE, *B.* **50**, 817).

VII. Hydroxylamine.

A. Monohydroxylamine.

Monohydroxylamine $C_nH_{2n+3}ON$.

1. **Hydroxylaminoäthan, N-Äthyl-hydroxylamin, β-Äthyl-hydroxylamin** $C_2H_7ON = C_2H_5 \cdot NH \cdot OH$ *(S. 535)*. *B.* Beim Erhitzen von N-Benzoyloxy-N-äthyl-urethan mit konz. Salzsäure auf 105° (JONES, OESPER, *Am. Soc.* **36**, 729). — Magnetische Susceptibilität: PASCAL, *Bl.* [4] **9**, 339; *A. ch.* [8] **25**, 352.

O.N-Diäthyl-hydroxylamin, α.β-Diäthyl-hydroxylamin $C_4H_{11}ON = C_2H_5 \cdot NH \cdot O \cdot C_2H_5$ *(S. 536)*. *B.* Aus N-Äthoxy-N-äthyl-urethan bei der Einw. von konz. Salzsäure (JONES, *Am.* **20**, 47) oder bei aufeinanderfolgender Behandlung mit PCl_5 und Wasser (JONES, NEUFFER, *Am. Soc.* **39**, 656) oder bei 30-stdg. Erhitzen mit Kalilauge im Rohr auf 100° (HECKER, *Am.* **50**, 451). — Hydrochlorid. Nadeln (aus Alkohol und Äther). F: 123—124° (J.).

N-Äthyl-O-propyl-hydroxylamin, β-Äthyl-α-propyl-hydroxylamin $C_5H_{13}ON = C_2H_5 \cdot NH \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3$. *B.* Bei 24-stdg. Erhitzen von N-Propyloxy-N-äthyl-urethan mit Kalilauge im Rohr auf 130° (HECKER, *Am.* **50**, 458). — Sehr flüchtige Flüssigkeit. Ziemlich löslich in Wasser. — Reduziert ammoniakalische Silberlösung langsam in der Kälte, rasch in der Wärme. — Hydrochlorid. Sehr zerfließliche Krystalle (aus Alkohol + Äther oder aus Chloroform). F: 96,2°. Ziemlich löslich in kaltem, leicht in siedendem Chloroform. — Chloroplatinat. Gelbe Krystalle (aus Alkohol). Schmilzt unter Zersetzung.

N-Äthyl-O-isopropyl-hydroxylamin, β-Äthyl-α-isopropyl-hydroxylamin $C_5H_{13}ON = C_2H_5 \cdot NH \cdot O \cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Beim Erhitzen von N-Isopropyloxy-N-äthyl-urethan mit Kalilauge im Rohr (HECKER, *Am.* **50**, 463). — Ammoniakalisch riechende Flüssigkeit. Kp: 82°. D_{25}^{25}: 0,8730. Schwer löslich in Wasser. — Reduziert ammoniakalische Silberlösung in der Kälte, FEHLINGsche Lösung in der Wärme. — Hydrochlorid. Öl. — $2C_5H_{13}ON + 2HCl + PtCl_4$. Gelbes Krystallpulver (aus Alkohol).

N-Äthyl-O-sek.-butyl-hydroxylamin, β-Äthyl-α-sek.-butyl-hydroxylamin $C_6H_{15}ON = C_2H_5 \cdot NH \cdot O \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CH_3$. *B.* Beim Erhitzen von N-sek.-Butyloxy-N-äthyl-urethan mit wäßr. Kalilauge im Rohr auf 100° (JONES, NEUFFER, *Am. Soc.* **36**, 2207). — Ammoniakalisch riechende Flüssigkeit. Kp: 93,5—94°. — $2C_6H_{15}ON + 2HCl + PtCl_4$. Tiefgelbe Krystalle.

N-Äthoxy-N-äthyl-urethan $C_7H_{15}O_3N = C_2H_5 \cdot N(O \cdot C_2H_5) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Entsteht neben N-Äthoxy-urethan beim Behandeln von N-Oxy-urethan mit C_2H_5I und alkoh. Kalilauge oder beim Behandeln von N-Äthoxy-urethan mit C_2H_5I und Natriumäthylat in alkoh. Lösung (HECKER, *Am.* **50**, 449, 450). — Farbloses Öl von isonitrilartigem Geruch. Kp_{13}: 72—74°. Sehr leicht löslich in Alkohol und Äther, sehr wenig in Wasser (H.). — Gibt mit konz. Salzsäure (JONES, *Am.* **20**, 47) oder beim Erhitzen mit Kalilauge im Rohr auf 100° (H.) α.β-Diäthyl-hydroxylamin. Bei aufeinanderfolgender Behandlung mit PCl_5 und Wasser entstehen N-Äthoxy-N-äthyl-carbamidsäurechlorid und α.β-Diäthyl-hydroxylamin (JONES, NEUFFER, *Am. Soc.* **39**, 656).

N-Äthoxy-N-äthyl-carbamidsäurechlorid $C_5H_{10}O_2NCl = C_2H_5 \cdot N(O \cdot C_2H_5) \cdot COCl$. *B.* Durch Behandeln von N-Äthoxy-N-äthyl-urethan mit PCl_5 und Eingießen in Wasser (JONES, NEUFFER, *Am. Soc.* **39**, 656). — Scharf riechendes Öl. Kp_{25}: 74—76°.

N-Propyloxy-N-äthyl-urethan $C_8H_{17}O_3N = C_2H_5 \cdot N(O \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Bei der Einw. von Natriumäthylat und Äthyljodid auf N-Propyloxy-urethan in Alkohol (HECKER, *Am.* **50**, 457). — Farblose Flüssigkeit von isonitrilartigem Geruch. Kp_{750}: 191°; Kp_{20}: 92,5°. Leicht löslich in Alkohol und Äther, unlöslich in Wasser. — Beim Erhitzen mit Kalilauge im Rohr auf 130° entsteht β-Äthyl-α-propyl-hydroxylamin.

N-Isopropyloxy-N-äthyl-urethan $C_8H_{17}O_3N = (CH_3)_2CH \cdot O \cdot N(C_2H_5) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Bei der Einw. von Äthyljodid auf N-Isopropyloxy-urethan in Gegenwart von Natriumäthylat in Alkohol (HECKER, *Am.* **50**, 462). — Riecht nach Phosgen. Kp_{748}: 181—182°. Löslich in Wasser, Alkohol und Äther. — Beim Erhitzen mit Kalilauge im Rohr entsteht β-Äthyl-α-isopropyl-hydroxylamin.

N-sek.-Butyloxy-N-äthyl-urethan $C_9H_{19}O_3N = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot O \cdot N(C_2H_5) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Durch Einw. von Äthyljodid auf N-sek.-Butyloxy-urethan in Gegenwart von Natriumäthylat in absol. Alkohol (JONES, NEUFFER, *Am. Soc.* **36**, 2207). — Farbloses Öl. Kp_{30}: 86,5—87°. Schwer löslich in Wasser. — Gibt, mit Kalilauge erwärmt, N-Äthyl-O-sek.-butyl-hydroxylamin.

2. Hydroxylamine C_3H_9ON.

1. ***1-Hydroxylamino-propan, N-Propyl-hydroxylamin, β-Propyl-hydroxylamin*** $C_3H_9ON = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot OH$.

O-Äthyl-N-propyl-hydroxylamin, α-Äthyl-β-propyl-hydroxylamin $C_5H_{13}ON = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot O \cdot C_2H_5$. *B.* Bei 24-stdg. Erhitzen von N-Äthoxy-N-propyl-urethan mit wäßr. Kalilauge im Rohr auf 120° (HECKER, *Am.* **50**, 452). — Farbloses Öl von ammoniakalischem Geruch und süßem, beißendem Geschmack. Kp: 83,8—84°. D_{25}^{25}: 0,8033. n^{25}: 1,394. Leicht löslich in Alkohol, sehr wenig in Wasser. — Reduziert ammoniakalische Silberlösung langsam in der Kälte, rasch beim Erwärmen, FEHLINGsche Lösung in der Wärme. — Hydrochlorid. Tafeln. F: 72,5—73°. Leicht löslich in Alkohol, Benzol und Chloroform, sehr wenig in CS_2, unlöslich in Äther. — $2C_5H_{13}ON + 2HCl + PtCl_4$. Gelbe Krystalle (aus Alkohol + Äther). F: 150,2°.

O.N-Dipropyl-hydroxylamin, α.β-Dipropyl-hydroxylamin $C_6H_{15}ON = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3$. *B.* Bei 40-stdg. Erhitzen von N-Propyloxy-N-propyl-urethan mit wäßr. Kalilauge im Rohr auf 130° (HECKER, *Am.* **50**, 459). — Farblose Flüssigkeit. Kp: 85—86°. D_{25}^{25}: 0,8141. Ziemlich schwer löslich in Wasser. — Reduziert ammoniakalische Silberlösung augenblicklich in der Kälte. — Hydrochlorid. Krystalle (aus Alkohol + Äther). F: 146,6°. Sehr leicht löslich in Wasser. — $2C_6H_{15}ON + 2HCl + PtCl_4$. Gelbe Krystalle (aus Alkohol).

N-Äthoxy-N-propyl-urethan $C_8H_{17}O_3N = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot N(O \cdot C_2H_5) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Aus N-Äthoxy-urethan und Propyljodid in alkoh. Lösung in Gegenwart von Natriumäthylat langsam in der Kälte, rasch beim Erwärmen auf 80° (HECKER, *Am.* **50**, 452). — Farbloses Öl von nicotinartigem Geruch. Kp_{740}: 189°. Löslich in Wasser, Alkohol und Äther. — Gibt beim Erhitzen mit Kalilauge im Rohr auf 120° α-Äthyl-β-propyl-hydroxylamin.

N-Propyloxy-N-propyl-urethan $C_9H_{19}O_3N = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot N(O \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Neben N-Propyloxy-urethan aus N-Oxy-urethan, Propylbromid und Propyljodid in alkoh. Kalilauge (HECKER, *Am.* **50**, 456). — Farbloses, nach gerösteten Kastanien riechendes Öl. Kp_{20}: 107,5—108°. Unlöslich in Wasser. — Beim Erhitzen mit wäßr. Kalilauge im Rohr auf 130° entsteht α.β-Dipropyl-hydroxylamin.

2. ***2-Hydroxylamino-propan, N-Isopropyl-hydroxylamin, β-Isopropyl-hydroxylamin*** $C_3H_9ON = (CH_3)_2CH \cdot NH \cdot OH$.

O-Äthyl-N-isopropyl-hydroxylamin, α-Äthyl-β-isopropyl-hydroxylamin $C_5H_{13}ON = (CH_3)_2CH \cdot NH \cdot O \cdot C_2H_5$. *B.* Bei 36-stdg. Erhitzen von N-Äthoxy-N-isopropyl-urethan mit wäßr. Kalilauge im Rohr auf 120—160° (HECKER, *Am.* **50**, 454). — Farblose Flüssigkeit; riecht nach Äthylamin. Kp: 78°. D_{25}^{25}: 0,8132. Ziemlich schwer löslich in Wasser. — Reduziert ammoniakalische Silberlösung in der Wärme. — Hydrochlorid. Sirup. — $2C_5H_{13}ON + 2HCl + PtCl_4$. Citronengelbe Krystalle (aus heißem Alkohol). Zersetzt sich beim Erhitzen, ohne zu schmelzen.

O.N-Diisopropyl-hydroxylamin, α.β-Diisopropyl-hydroxylamin $C_6H_{15}ON = (CH_3)_2CH \cdot NH \cdot O \cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Durch 36-stdg. Erhitzen von N-Isopropyloxy-N-isopropyl-urethan mit wäßr. Kalilauge im Rohr auf 120° (HECKER, *Am.* **50**, 464). — Farblose Flüssigkeit von isonitrilartigem Geruch. Kp: 76,6—77°. D_{25}^{25}: 0,8525. Leicht löslich in Wasser. —

Reduziert ammoniakalische Silberlösung rasch in der Kälte. — Hydrochlorid. Platten (aus Alkohol). F: 74,8°.

N-Äthoxy-N-isopropyl-urethan $C_8H_{17}O_3N = (CH_3)_2CH \cdot N(O \cdot C_2H_5) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Aus N-Äthoxy-urethan und Isopropyljodid in alkoh. Lösung in Gegenwart von Natriumäthylat langsam in der Kälte, rasch beim Erwärmen auf dem Wasserbad (HECKER, *Am.* **50**, 453). — Farbloses Öl von pastinakartigem Geruch. Kp_{748}: 182°; Kp_{14-15}: 84—87°. — Beim Erhitzen mit wäßr. Kalilauge im Rohr auf 120—160° entsteht α-Äthyl-β-isopropyl-hydroxylamin.

N-Isopropyloxy-N-isopropyl-urethan $C_9H_{19}O_3N = (CH_3)_2CH \cdot N[O \cdot CH(CH_3)_2] \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Neben N-Isopropyloxy-urethan aus N-Oxy-urethan, Isopropylbromid und alkoh. Kalilauge (HECKER, *Am.* **50**, 461). — Öl. Kp_{15}: 101—101,5°. Schwer löslich in Wasser. — Beim Erhitzen mit Kalilauge im Rohr auf 120° entsteht α.β-Diisopropyl-hydroxylamin.

3. 2-Hydroxylamino-butan, N-sek.-Butyl-hydroxylamin, β-sek.-Butyl-hydroxylamin $C_4H_{11}ON = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot NH \cdot OH$.

O-Äthyl-N-sek.-butyl-hydroxylamin, α-Äthyl-β-sek.-butyl-hydroxylamin $C_6H_{15}ON = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot NH \cdot O \cdot C_2H_5$. *B.* Durch Erwärmen von N-Äthoxy-N-sek.-butyl-urethan mit wäßr. Kalilauge im Rohr auf 95—100° (JONES, NEUFFER, *Am. Soc.* **36**, 2206). — Ammoniakalisch riechende Flüssigkeit. Kp: 88,4—89°. — Hydrochlorid. Zerfließliche Krystalle (aus absol. Alkohol durch Äther gefällt). F: 94°. — $2C_6H_{15}ON + 2HCl + PtCl_4$. Gelbe Krystalle.

N-Äthoxy-N-sek.-butyl-urethan $C_9H_{19}O_3N = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot N(O \cdot C_2H_5) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Bei der Einw. von sek.-Butyljodid auf N-Äthoxy-urethan in Gegenwart von Natriumäthylat in absol. Alkohol (JONES, NEUFFER, *Am. Soc.* **36**, 2205). — Angenehm riechende Flüssigkeit. Kp_{55}: 105—106,4°. Leicht löslich in Alkohol und Äther, schwer in Wasser. — Gibt, mit wäßr. Kalilauge erhitzt, α-Äthyl-β-sek.-butyl-hydroxylamin.

N-Äthoxy-N-sek.-butyl-carbamidsäurechlorid $C_7H_{14}O_2NCl = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot N(O \cdot C_2H_5) \cdot COCl$. *B.* Aus N-Äthoxy-N-sek.-butyl-urethan und PCl_5 (JONES, NEUFFER, *Am. Soc.* **39**, 655). — Öl. Kp_{25}: 80°.

4. N-Isoamyl-hydroxylamin, β-Isoamyl-hydroxylamin $C_5H_{13}ON = C_5H_{11} \cdot NH \cdot OH$.

B. Beim Erhitzen von N-Benzoyloxy-N-isoamyl-urethan mit konz. Salzsäure auf 110° (JONES, OESPER, *Am. Soc.* **36**, 731). — $2C_5H_{13}ON + 2HCl + PtCl_4$. Gelb.

B. Oxo-hydroxylamine.

Hydroxylaminoderivate der Monooxo-Verbindungen.

Hydroxylaminoderivat des 2-Methyl-butanons-(3) $C_5H_{10}O = CH_3 \cdot CO \cdot CH(CH_3)_2$.

2-Hydroxylamino-2-methyl-butanon-(3) $C_5H_{11}O_2N = CH_3 \cdot CO \cdot C(CH_3)_2 \cdot NH \cdot OH$. *B.* Das Hydrochlorid entsteht aus dem Oxim des 2-Hydroxylamino-2-methyl-butanons-(3) beim Sättigen seiner alkoholisch-ätherischen Lösung mit HCl (CUSMANO, *G.* **40** II, 535). — Prismen. F: 96—98°. Sehr leicht löslich in Wasser, Alkohol und Äther. — Reduziert FEHLINGsche Lösung in der Kälte. — $C_5H_{11}O_2N + HCl$. Nadeln. F: 145° (Zers.). Ziemlich löslich in Wasser und Alkohol.

Oxim des 2-Hydroxylamino-2-methyl-butanons-(3) $C_5H_{12}O_2N_2 = CH_3 \cdot C(:N \cdot OH) \cdot C(CH_3)_2 \cdot NH \cdot OH$. *B.* Bei schwachem Erhitzen von „Amylennitrosat" (Ergw. Bd. I, S. 196) mit Hydroxylamin in Methanol und Äther (CUSMANO, *G.* **40** II, 532). — Prismen (aus Wasser). F: ca. 112° (nach vorhergehendem Erweichen). Ziemlich löslich in Wasser, Alkohol und Essigester, schwer in kaltem Äther. — Reduziert FEHLINGsche Lösung in der Kälte. Liefert mit saurer $KMnO_4$-Lösung eine blaue Nitroso-Verbindung. — $C_5H_{12}O_2N_2 + HCl$. Zerfließliche Krystalle. F: 125—130°.

C. Hydroxylamino-carbonsäuren.

Hydroxylaminoderivate der Monocarbonsäuren.

1. **Hydroxylaminoderivat der Propan-carbonsäure-(2)** $C_4H_8O_2 = (CH_3)_2CH \cdot CO_2H$.

α-Hydroxylamino-isobuttersäurenitril $C_4H_8ON_2 = (CH_3)_2C(NH \cdot OH) \cdot CN$ *(S. 544)*. Gibt mit schwefelsaurer $KMnO_4$-Lösung bei 30° α-Nitro-isobuttersäurenitril (STEINKOPF, SUPAN, *B.* **44**, 2895).

2. **Hydroxylaminoderivat der Butan-carbonsäure-(2)** $C_5H_{10}O_2 = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot CO_2H$.

α-Hydroxylamino-α-methyl-buttersäurenitril $C_5H_{10}ON_2 = C_2H_5 \cdot C(CH_3)(NH \cdot OH) \cdot CN$. *B.* Aus Methyläthylketoxim und wasserfreier Blausäure (STEINKOPF, *B.* **46**, 99). — Krystalle (aus Ligroin). F: 61,5°. Unlöslich in kaltem Petroläther und Ligroin, sonst leicht löslich. — Gibt mit schwefelsaurer $KMnO_4$-Lösung α-Nitro-α-methyl-buttersäurenitril.

VIII. Hydrazine.

A. Monohydrazine.

a) Monohydrazine $C_nH_{2n+4}N_2$.

1. **Hydrazinomethan, Methylhydrazin** $CH_6N_2 = CH_3 \cdot NH \cdot NH_2$ *(S. 546)*. *B.* Beim Erhitzen von salzsaurem Hydrazincarbonsäuremethylester (S. 46) auf 150—160° (DIELS, *B.* **47**, 2188). Aus Methylhydrazinsulfonsäure beim Kochen mit konz. Salzsäure (TRAUBE, BREHMER, *B.* **52**, 1290, 1293). Bei der Einw. von Chloroform auf Hydrazin in Gegenwart von alkoh. Kalilauge, neben Diazomethan (STAUDINGER, KUPFER, *B.* **45**, 506). Das Sulfat entsteht durch Erhitzen von Benzalazin und Dimethylsulfat in Benzol und Zersetzung des entstandenen Additionsprodukts mit Wasser (THIELE, *A.* **376**, 244). Methylhydrazin entsteht durch Reduktion von Natrium-methylisodiazotat (S. 567) mit Aluminium in alkal. Lösung (TH., *A.* **376**, 254). — Gibt mit salpetriger Säure N-Nitroso-N-methylhydrazin (TH.). Liefert in Benzol-Lösung mit Oxalylchlorid in Äther Oxalsäure-bis-[α-methylhydrazid] (als Benzalverbindung, Syst. No. 632, isoliert) und Oxalsäure-bis-[β-methylhydrazid] (FOLPMERS, *R.* **34**, 42). — Pikrat. F: 166° (D.).

N.N-Dimethyl-hydrazin $C_2H_8N_2 = (CH_3)_2N \cdot NH_2$ *(S. 547)*. *B.* Durch elektrolytische Reduktion von Dimethylnitramin (S. 342) in 10%iger Schwefelsäure an einer verzinnten Kupferkathode (BACKER, *R.* **31**, 150).

N.N'-Dimethyl-hydrazin, Hydrazomethan $C_2H_8N_2 = CH_3 \cdot NH \cdot NH \cdot CH_3$ *(S. 547)*. *B.* Durch Einw. von Salzsäure auf N.N'-Dimethyl-N.N'-dibenzoyl-hydrazin (FOLPMERS, *R.* **34**, 50) oder auf N-Nitroso-N.N'-dimethyl-hydrazin (THIELE, *A.* **376**, 258). Beim Erhitzen der Verbindung $C_8H_{17}O_4N_3$ aus Azodicarbonsäurediäthylester und Dimethylamin (S. 322) (DIELS, PAQUIN, *B.* **46**, 2011). Durch Hydrolyse der Anlagerungsverbindung von Natrium an Azomethan (SCHLENK, BERGMANN, *A.* **463**, 315; SCH., D.R.P. 292310; *C.* **1916** II, 114; *Frdl.* **13**, 214). — Gibt mit $NaNO_2$ in essigsaurer Lösung N-Nitroso-N.N'-dimethyl-hydrazin, in salzsaurer Lösung N.N'-Dinitroso-N.N'-dimethyl-hydrazin, das sich sofort zu Azomethan und Stickoxyd zersetzt (TH., *A.* **376**, 257, 259; vgl. KNORR, WEIDEL, *B.* **42**, 3523 Anm. 4). Beim Kochen des Hydrochlorids mit Oxalylchlorid in Benzol entsteht eine in den üblichen Lösungsmitteln unlösliche Verbindung $(C_2H_3ON)_x$, die bei 365° noch nicht geschmolzen ist (F.). — $C_2H_8N_2 + 2HCl$. Nadeln. F: 170° (TH.). — Oxalat. F: 119° (D., P.). — Pikrat. F: 147—150° (D., P.).

ω.ω'-Dimethyl-oxalsäuredihydrazid, Oxalsäure-bis-[β-methyl-hydrazid] $C_4H_{10}O_2N_4 = CH_3 \cdot NH \cdot NH \cdot CO \cdot CO \cdot NH \cdot NH \cdot CH_3$ *(S. 548)*. *B.* Durch Einw. von Oxalylchlorid in absol. Äther auf Methylhydrazin in Benzol, neben Oxalsäure-bis-[α-methyl-hydrazid] (als Benzalverbindung, Syst. No. 632, isoliert) (FOLPMERS, *R.* **34**, 42). — Nadeln (aus Alkohol). F: 228°. Nicht leicht löslich in Alkohol.

Oxalsäure-bis-[N.N-dimethyl-hydrazid], ω.ω.ω'.ω'-Tetramethyl-oxalsäuredihydrazid $C_6H_{14}O_2N_4 = (CH_3)_2N \cdot NH \cdot CO \cdot CO \cdot NH \cdot N(CH_3)_2$ *(S. 548)*. *B.* Durch Erhitzen von 2 Mol salzsaurem N.N-Dimethyl-hydrazin mit 1 Mol Oxalylchlorid in Benzol (FOLPMERS, *R.* **34**, 55). — Platten und Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 233° (F.), 226° (BACKER, *R.* **31**, 152). — Liefert mit 1 Mol Oxalylchlorid in siedendem Benzol eine Verbindung $C_8H_{12}O_4N_4$ (s. u.) (F.).

Verbindung $C_8H_{12}O_4N_4$. *B.* Durch Erhitzen äquimolekularer Mengen von ω.ω.ω'.ω'-Tetramethyl-oxalsäuredihydrazid und Oxalylchlorid in trocknem Benzol (FOLPMERS, *R.* **34**, 59). — Gelbe Krystalle (aus absol. Alkohol). F: 238—240° (Zers.). — Wird durch Wasser zersetzt unter Bildung von ω.ω.ω'.ω'-Tetramethyl-oxalsäuredihydrazid, CO_2 und CO. Beim Erhitzen mit 3.4-Diamino-toluol bildet sich 2.3-Dioxy-6-methyl-chinoxalin (Syst. No. 3591).

N-Methyl-hydrazin-N-carbonsäuremethylester $C_3H_8O_2N_2 = H_2N \cdot N(CH_3) \cdot CO_2 \cdot CH_3$. *B.* Aus N-Nitro-N-methyl-carbamidsäuremethylester bei der elektrolytischen Reduktion in schwefelsaurer Lösung an einer verzinnten Kupferkathode oder bei der Reduktion mit Zinkstaub und Essigsäure (BACKER, *R.* **31**, 191, 192). Wurde als Benzalverbindung isoliert. — Bei der Einw. von Bromwasser entsteht N.N'-Dimethyl-tetrazon-N.N'-dicarbonsäuredimethylester (B.; KLOBBIE, *R.* **9**, 150, 154). Spaltet beim Kochen mit Alkalien Methylhydrazin ab (B.).

N-Methyl-hydrazin-N-carbonsäureamid, 2-Methyl-semicarbazid $C_2H_7ON_3 = CH_3 \cdot N(CO \cdot NH_2) \cdot NH_2$ *(S. 549)*. *B.* Aus N-Nitroso-N-methyl-harnstoff durch Reduktion mit Zinkstaub und Essigsäure (YOUNG, OATES, *Soc.* **79**, 662) oder durch elektrolytische Reduktion in verdünnt-schwefelsaurer Lösung an einer Zinnkathode (BACKER, *R.* **32**, 46). Wurde als 2-Methyl-1-benzal-semicarbazid isoliert.

Glyoxylsäureäthylester-methylhydrazon $C_5H_{10}O_2N_2 = C_2H_5 \cdot O_2C \cdot CH:N \cdot NH \cdot CH_3$[1]. *B.* Aus Diazoessigester und $CH_3 \cdot MgI$ in Äther (ZERNER, *M.* **34**, 1619). — Nadeln (aus Alkohol, Benzol oder heißem Wasser). F: 91—92°. Sehr leicht löslich in Alkohol, Äther und Benzol, ziemlich in Wasser, unlöslich in Petroläther. — Reduziert ammoniakalische Silberlösung und FEHLINGsche Lösung. Rötet fuchsinschweflige Säure beim Kochen. Gibt die Farbreaktionen der Glyoxylsäure. Gibt mit siedender verdünnter Schwefelsäure Glyoxylsäureäthylester und Methylhydrazin.

Acetylderivat $C_7H_{12}O_3N_2 = C_2H_5 \cdot O_2C \cdot CH:N \cdot N(CH_3) \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Aus Glyoxylsäureäthylester-methylhydrazon und siedendem Acetanhydrid (ZERNER, *M.* **34**, 1623). — Nadeln (aus heißem Ligroin). F: 67—69°. Leicht löslich in Alkohol, Äther, Benzol und Wasser, etwas schwerer in Petroläther.

Methylhydrazinsulfonsäure $CH_6O_3N_2S = CH_3 \cdot NH \cdot NH \cdot SO_3H$ oder $CH_3 \cdot N(NH_2) \cdot SO_3H$. *B.* Beim Kochen von Methylhydrazin mit einer wäßr. Lösung von Ammoniumfluorsulfonat (TRAUBE, BREHMER, *B.* **52**, 1292). — Wird beim Kochen mit Mineralsäuren unter Bildung von Methylhydrazin und Schwefelsäure gespalten. Reduziert beim Kochen FEHLINGsche Lösung. — $NaCH_5O_3N_2S$. Krystalle. Sehr leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol.

N-Nitroso-N-methyl-hydrazin $CH_5ON_3 = CH_3 \cdot N(NO) \cdot NH_2$. *B.* Aus Methylhydrazin und $NaNO_2$ in essigsaurer Lösung (THIELE, *A.* **376**, 246). — Etwas flüchtige Nadeln (aus heißem Äther + Petroläther). F: 45°. Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol, schwer in Äther, sehr wenig in Petroläther. — Gibt mit Äthylnitrit und Natriummethylat in Äther Natrium-methylisodiazotat, mit Dimethylsulfat in alkal. Lösung N-Nitroso-N.N'-dimethylhydrazin.

N-Nitroso-N.N'-dimethyl-hydrazin $C_2H_7ON_3 = CH_3 \cdot NH \cdot N(NO) \cdot CH_3$. *B.* Aus N-Nitroso-N-methyl-hydrazin und Dimethylsulfat in alkal. Lösung bei 35—40° (THIELE, *A.* **376**, 257). Aus Hydrazomethan und $NaNO_2$ in essigsaurer Lösung (TH.). — Eigentümlich riechendes, hellgelbes Öl. Kp_{10}: 56°. D: 1,09. Mischbar mit Wasser und organischen Lösungsmitteln außer mit Petroläther. Ziemlich flüchtig bei gewöhnlicher Temperatur; zersetzt sich allmählich an der Luft; verpufft beim Erhitzen unter Feuererscheinung. Reduziert ammoniakalische Silberlösung in der Kälte. Gibt mit konz. Salzsäure das Dihydrochlorid des Hydrazomethans.

ω.ω'-Dinitroso-ω.ω'-dimethyl-oxalsäuredihydrazid $C_4H_8O_4N_6 = CH_3 \cdot N(NO) \cdot NH \cdot CO \cdot CO \cdot NH \cdot N(NO) \cdot CH_3$ *(S. 549)*. *B.* Durch Einleiten von Stickoxyden in eine Lösung von Oxalsäure-bis-[β-methyl-hydrazid] in verd. Schwefelsäure (FOLPMERS, *R.* **34**, 44). — Zersetzt sich bei 153°.

2. Hydrazinoäthan, Äthylhydrazin $C_2H_8N_2 = C_2H_5 \cdot NH \cdot NH_2$ *(S. 550)*.

B. Das Sulfat entsteht aus dem Produkt der Einw. von $C_2H_5 \cdot MgI$ auf Diazoessigester beim Kochen mit verd. Schwefelsäure (ZERNER, *M.* **34**, 1628). — $C_2H_8N_2 + H_2SO_4$. Tafeln (aus heißem Alkohol). Sintert bei 105°, F: 110—120°.

N.N-Diäthyl-hydrazin $C_4H_{12}N_2 = (C_2H_5)_2N \cdot NH_2$ *(S. 550)*. Bei der Oxydation mit Quecksilberoxyd entsteht neben Tetraäthyltetrazen eine bei Zimmertemperatur teilweise flüchtige, übelriechende Quecksilberverbindung (WIELAND, FRESSEL, *A.* **392**, 138).

Diäthylhydrazon des Acetaldehyds $C_6H_{14}N_2 = (C_2H_5)_2N \cdot N:CH \cdot CH_3$. *B.* Aus Acetaldehyd und Diäthylhydrazin in wäßr. Lösung (WIELAND, FRESSEL, *B.* **44**, 900). Aus Diäthylnitrosamin bei Behandlung mit Äthylmagnesiumjodid in Äther (W., F., *B.* **44**, 899) oder in geringer Menge bei der Reduktion mit Zinkstaub und Essigsäure (W., F., *A.* **392**, 139). — Kp: 123—126°. Ziemlich löslich in Wasser.

[1]) Zur Konstitution vgl. den Artikel Glyoxylsäurehydrazon (S. 208).

b) Monohydrazin $C_nH_{2n+2}N$.

3-Hydrazino-propen-(1), Allylhydrazin $C_3H_8N_2 = CH_2:CH \cdot CH_2 \cdot NH \cdot NH_2$. *B.* Beim Erhitzen einer alkoh. Lösung von Allylchlorid und Hydrazinhydrat im Rohr auf 100° (GABRIEL, *B.* **47**, 3031). — Sehr hygroskopische Flüssigkeit. $Kp_{757,5}$: 122—124°. — Gibt mit HCNS Allylthiosemicarbazid (s. u.), mit Phenylsenföl Allyl-phenyl-thiosemicarbazid $CH_2:CH \cdot CH_2 \cdot NH \cdot NH \cdot CS \cdot NH \cdot C_6H_5$. — $C_3H_8N_2 + 2HCl$. Krystalle (aus absol. Alkohol + Essigester). F: 134—140°.

Allylthiosemicarbazid $C_4H_9N_3S = CH_2:CH \cdot CH_2 \cdot NH \cdot NH \cdot CS \cdot NH_2$. *B.* Durch Eindampfen einer wäßr. Lösung von je 1 Mol salzsaurem Allylhydrazin, Natriumhydroxyd und Kaliumrhodanid und Erhitzen der Masse auf 140° (GABRIEL, *B.* **47**, 3032). — Nadeln (aus Wasser). F: 123,5—124,5°.

B. Oxy-hydrazine.

Hydrazinoderivat des Äthanols $C_2H_6O = CH_3 \cdot CH_2 \cdot OH$.

[β-Oxy-äthyl]-hydrazin $C_2H_8ON_2 = HO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot NH_2$. *B.* Aus Äthylenoxyd und 2 Mol Hydrazinhydrat in Methanol bei 3-tägigem Aufbewahren bei Zimmertemperatur und 3-stdg. Erhitzen auf 100° (GABRIEL, *B.* **47**, 3032). — Dickes Öl. Kp_{754}: 218—220°. — Reduziert FEHLINGsche Lösung. Wird beim Erhitzen mit rauchender Bromwasserstoffsäure im Rohr auf 100° unter Bildung von Hydrazin gespalten. Salzsäure gibt unter gleichen Bedingungen Salmiak. — $C_2H_8ON_2 + 2HBr$. Sehr hygroskopische Krystalle. F: ca. 151—152° (Zers.). — Pikrat $C_2H_8ON_2 + C_6H_3O_7N_3$. Sintert von ca. 110° an, F: ca. 123° (Zers.).

C. Hydrazino-carbonsäuren.

1. Hydrazinoderivate der Monocarbonsäuren.

Hydrazinoderivate der Monocarbonsäuren $C_nH_{2n}O_2$.

1. Hydrazinoderivate der Methancarbonsäure $C_2H_4O_2 = CH_3 \cdot CO_2H$.

Hydrazinomethancarbonsäure, Hydrazinoessigsäure $C_2H_6O_2N_2 = H_2N \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ *(S. 556)*. *B.* Beim Kochen einer alkoh. Lösung von Hydrazinhydrat mit Chloressigsäure (DARAPSKY, PRABHAKAR, *B.* **45**, 1660) oder mit Bromessigsäure (D., P., *J. pr.* [2] **96**, 280). Aus Kaliumchloracetat und Hydrazinhydrat in wäßr. Lösung (BAILEY, READ, *Am. Soc.* **36**, 1756 Anm. 2). Aus Diazoessigsäure mit Natriumamalgam (D., P., *B.* **45**, 1661) oder mit Zinkstaub in alkal. Lösung (D., P., *B.* **45**, 2622). Durch Reduktion von Glyoxylsäureäthylester-hydrazon-N-sulfonsäure (S. 211) mit Natriumamalgam und Kochen des Reaktionsprodukts mit alkoh. Salzsäure entsteht der Äthylester (D., P., *B.* **45**, 2623). Aus Semicarbazinoessigsäure beim Erwärmen mit konz. Salzsäure (D., P., *B.* **45**, 2625). Die Ausbeute an Hydrazinoessigsäure bei der Reduktion der Isonitraminoessigsäure *(Hptw., Bd. IV, S. 574)* (TRAUBE, HOFFA, *B.* **29**, 2729; **31**, 164) steigt bis auf 65% der Theorie, wenn man die alkal. Lösung mit Natriumamalgam im Überschuß erst bei Zimmertemperatur, dann bei 50° behandelt (D., P., *B.* **45**, 2618, 2621). Die Säure wird über das Hydrochlorid des Äthylesters gereinigt (D., P., *B.* **45**, 1662).

Hydrazinoessigsäureäthylester $C_4H_{10}O_2N_2 = H_2N \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ *(S. 556)*. Die wäßr. Lösung des Hydrochlorids gibt mit $NaNO_2$ N-Nitroso-hydrazinoessigsäureäthylester, der der Reaktions-Lösung durch Äther entzogen werden kann (DARAPSKY, PRABHAKAR, *B.* **45**, 1663, 2621); auf Zusatz von Schwefelsäure zu der wäßr. Reaktions-Lösung, in der noch unverbrauchtes Natriumnitrit vorhanden ist, bildet sich Diazoessigester (D., P.; vgl. TRAUBE, HOFFA, *B.* **31**, 164). Das Hydrochlorid liefert mit Oxalylchlorid in Benzol eine Verbindung $(C_3H_4O_2N)_x$ (Flocken; sehr leicht löslich in heißem Alkohol und in Aceton, schwer in Benzol, unlöslich in Wasser) (FOLPMERS, *R.* **34**, 67). — $C_4H_{10}O_2N_2 + HCl$. F: 152° (D., P.).

Hydrazin - N - carbonsäureamid - N' - essigsäure, Semicarbazid - essigsäure - (1), Semicarbazinoessigsäure $C_3H_7O_3N_3 = H_2N \cdot CO \cdot NH \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. *B.* Aus Kaliumchloracetat und 1 Mol Semicarbazid in wäßr. Lösung (BAILEY, READ, *Am. Soc.* **36**, 1762). Durch Reduktion von Glyoxylsäuresemicarbazon mit Natriumamalgam (B., R.; DARAPSKY, PRABHAKAR, *B.* **45**, 2620). — Krystalle. F: 143°; leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol (B., R.). — Gibt ein in Wasser sehr wenig lösliches Bariumsalz (B., R.).

Semicarbazinoessigsäure-äthylester $C_5H_{11}O_3N_3 = H_2N \cdot CO \cdot NH \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ *(S. 557).* Gibt mit Natriumäthylat in Alkohol das Natriumsalz des 3.5-Dioxy-1.6-dihydro-1.2.4-triazins $\begin{matrix} H_2C \cdot NH \cdot N \\ HO \cdot C : N \cdot C \cdot OH \end{matrix}$ (Syst. No. 3888) (BAILEY, READ, *Am. Soc.* **36**, 1764). — $C_5H_{11}O_3N_3 + HCl$. Krystalle (aus Alkohol). Zersetzt sich bei 170°.

Hydrazinodiessigsäure $C_4H_8O_4N_2 = H_2N \cdot N(CH_2 \cdot CO_2H)_2$. *B.* Aus Hydrazinhydrat und Chloressigsäure in alkoh. Lösung (CURTIUS, HUSSONG, *J. pr.* [2] **83**, 271) oder chloressigsaurem Kalium in K_2CO_3-Lösung (BAILEY, READ, *Am. Soc.* **36**, 1756). Durch Erhitzen von Semicarbazino-diessigsäuredimethylester mit wäßr. Kalilauge im Rohr auf 150° (B., R.). In geringer Ausbeute aus dem Bariumsalz der Semicarbazinodiessigsäure und KOH bei 150° (B., R.). Durch Reduktion von Nitrosoiminodiessigsäuredimethylester mit 5%igem Natriumamalgam in alkoh. Lösung (B., SNYDER, *Am. Soc.* **37**, 942). — Nädelchen (aus Wasser). F: 166—167° (Zers.) (C., H.); färbt sich bei 165° gelb, zersetzt sich bei 176° (B., R.). Löslich in 108 Tln. Wasser von 22°, in 46 Tln. von 100°; unlöslich in Alkohol, Äther, Benzol und Ligroin (B., R.; C., H.). — Reduziert ammoniakalische Silberlösung und FEHLINGsche Lösung in der Kälte (C., H.). Wird durch Quecksilberoxyd oder Kaliumpermanganat zu N_2 und CO_2 oxydiert (C., H.). Gibt beim Erhitzen mit ca. 30%iger Schwefelsäure Glykokoll und Triglykolamidsäure (B., R.). Gibt mit $NaNO_2$ in wäßr. Lösung Iminodiessigsäure (B., R.). — $Ag_2C_4H_6O_4N_2 + \frac{1}{2}H_2O$. Weißer Niederschlag (C., H.). — $BaC_4H_6O_4N_2 + H_2O$. Feines Pulver (B., R.). — $ZnC_4H_6O_4N_2$ (B., R.).

Hydrazinodiessigsäuredimethylester $C_6H_{12}O_4N_2 = H_2N \cdot N(CH_2 \cdot CO_2 \cdot CH_3)_2$. *B.* Aus Hydrazinodiessigsäure und methylalkoholischer Salzsäure (BAILEY, READ, *Am. Soc.* **36**, 1758). — Das Hydrochlorid gibt mit Kaliumcyanat Semicarbazinodiessigsäuredimethylester, mit Phenylsenföl Phenylthiosemicarbazinodiessigsäuredimethylester. — $C_6H_{12}O_4N_2 + HCl$. Mikroskopische Nadeln (aus Methanol). F: 174,5° (Zers.).

Hydrazinodiessigsäuredihydrazid $C_4H_{12}O_2N_6 = H_2N \cdot N(CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot NH_2)_2$. *B.* Aus 1 Mol Chloressigsäureäthylester und 3 Mol Hydrazinhydrat; Reinigung über die Tribenzal-Verbindung (CURTIUS, HUSSONG, *J. pr.* [2] **83**, 261). — Das Hydrochlorid wurde nicht frei von salzsaurem Hydrazin erhalten; es zersetzt sich von ca. 150° an, ohne zu schmelzen, und ist sehr leicht löslich in Wasser, fast unlöslich in Alkohol, Äther, Benzol und Ligroin.

Semicarbazid-diessigsäure-(1.1), Semicarbazinodiessigsäure $C_5H_9O_5N_3 = H_2N \cdot CO \cdot NH \cdot N(CH_2 \cdot CO_2H)_2$. *B.* Aus 1 Mol Semicarbazid und 3 Mol chloressigsaurem Kalium in wäßr. Lösung (BAILEY, READ, *Am. Soc.* **36**, 1752). — Platten (aus Alkohol oder Wasser). F: 161° (Zers.). — Gibt mit $NaNO_2$-Lösung eine tiefgelbe Färbung. Das Bariumsalz gibt bei Einw. von KOH bei 150° Hydrazinodiessigsäure. — $CaC_5H_7O_5N_3 + 4\frac{1}{2}H_2O$. Prismen. Schwer löslich in Wasser. — $BaC_5H_7O_5N_3 + H_2O$. Schwer löslich in Wasser. — $ZnC_5H_7O_5N_3 + H_2O$. Platten. Schwer löslich in Wasser.

Dimethylester $C_7H_{13}O_5N_3 = H_2N \cdot CO \cdot NH \cdot N(CH_2 \cdot CO_2 \cdot CH_3)_2$. *B.* Aus Semicarbazinodiessigsäure und methylalkoholischer Salzsäure (BAILEY, READ, *Am. Soc.* **36**, 1758). Durch Einw. von KCNO auf das Hydrochlorid des Hydrazinodiessigsäuredimethylesters (B., R.). — Nadeln (aus Alkohol oder Wasser). F: 143,5°. Leicht löslich in Chloroform und Wasser, schwer in Benzol, sehr wenig in Äther. — Gibt mit salpetriger Säure in der Kälte Nitrososemicarbazinodiessigsäuredimethylester (S. 564) (B., SNYDER, *Am. Soc.* **37**, 944), der sich in wäßr. Lösung leicht zu Iminodiessigsäuredimethylester zersetzt (B., R.). Gibt mit Bromwasser Glyoxylsäure-methylester-semicarbazon (B., R.). Liefert beim Erhitzen mit 3 Mol 3 n-Kalilauge im Rohr auf 150° Hydrazinodiessigsäure (B., R.). Mit Natriummethylat in Methanol entsteht 3.5-Dioxy-1.6-dihydro-1.2.4-triazin-essigsäure-(1)-methylester (Syst. No. 3888) (B., R.).

Diäthylester $C_9H_{17}O_5N_3 = H_2N \cdot CO \cdot NH \cdot N(CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5)_2$. *B.* Aus Semicarbazinodiessigsäure und alkoh. Salzsäure (BAILEY, READ, *Am. Soc.* **36**, 1753). — Krystallinisches Pulver (aus Äther), Platten (aus Benzol). F: 91° (B., R.). Leichter löslich als der Dimethylester (B., R.). — Liefert bei der Oxydation mit $KMnO_4$ in schwefelsaurer Lösung Glyoxylsäure-äthylester-semicarbazon (B., R.). Gibt mit salpetriger Säure Nitrososemicarbazinodiessigsäurediäthylester (S. 564) (BAILEY, SNYDER, *Am. Soc.* **37**, 944). Reagiert mit Natriummethylat wie der Dimethylester (B., R.).

Dihydrazid $C_5H_{13}O_3N_7$ = $H_2N \cdot CO \cdot NH \cdot N(CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot NH_2)_2$. *B.* Aus 2 Mol Hydrazinhydrat und 1 Mol Semicarbazinodiessigsäuredimethylester in wäßr. Lösung auf dem Wasserbad (BAILEY, READ, *Am. Soc.* **36**, 1753). — F: 149°; zersetzt sich wenige Grade oberhalb des Schmelzpunktes.

N-Nitroso-N-carbäthoxymethyl-hydrazin, N-Nitroso-hydrazinoessigsäureäthylester $C_4H_9O_3N_3$ = $H_2N \cdot N(NO) \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Aus salzsaurem Hydrazinoessigsäureäthylester und $NaNO_2$ in Wasser (DARAPSKY, PRABHAKAR, *B.* **45**, 1663, 2621). — Prismen (aus Äther). F: 33°. Leicht löslich in Wasser, Alkohol und Äther. — Zerfällt bei der Destillation in N_2O und Aminoessigester. Gibt bei der Einw. von salpetriger Säure N_2O und Diazoessigester. Gibt beim Destillieren mit verd. Schwefelsäure im Wasserdampfstrom Azidoessigester.

Nitrososemicarbazino-essigsäureäthylester $C_5H_{10}O_4N_4$ = $H_2N \cdot CO \cdot NH \cdot N(NO) \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Aus dem Hydrochlorid des Semicarbazinoessigsäureäthylesters und $NaNO_2$ in wäßr. Lösung (BAILEY, READ, *Am. Soc.* **36**, 1764). — Hellgelbe Krystalle (aus Benzol). F: 99—102° (Zers.). Löslich außer in Petroläther. — Wird durch Kochen mit 10%iger Kalilauge zersetzt.

Nitrososemicarbazino-diessigsäuredimethylester $C_7H_{12}O_6N_4$ = $H_2N \cdot CO \cdot N(NO) \cdot N(CH_2 \cdot CO_2 \cdot CH_3)_2$. *B.* Aus Semicarbazinodiessigsäuredimethylester und $NaNO_2$ in schwefelsaurer Lösung (BAILEY, SNYDER, *Am. Soc.* **37**, 944). — Tiefgelbe Prismen (aus Essigester). F: 67,5° (Zers.). Leicht löslich in Alkohol, Chloroform und Benzol. — Gibt beim Aufbewahren über H_2SO_4 Ureidodiessigsäuredimethylester (B., SN.). Zersetzt sich in wäßr. Lösung leicht unter Bildung von Iminodiessigsäuredimethylester (B., READ, *Am. Soc.* **36**, 1753; B., SN.).

Nitrososemicarbazino-diessigsäurediäthylester $C_9H_{16}O_6N_4$ = $H_2N \cdot CO \cdot N(NO) \cdot N(CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5)_2$. *B.* Aus Semicarbazinodiessigsäurediäthylester und $NaNO_2$ in schwefelsaurer Lösung (BAILEY, SNYDER, *Am. Soc.* **37**, 944). — Nadeln (aus Äther). F: 60° (Zers.). — Zersetzt sich beim Aufbewahren zu Ureidodiessigsäurediäthylester.

2. Hydrazinoderivate der Äthancarbonsäure $C_3H_6O_2$ = $CH_3 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$.

1-Hydrazino-äthan-carbonsäure-(1), α-Hydrazino-propionsäure $C_3H_8O_2N_2$ = $H_2N \cdot NH \cdot CH(CH_3) \cdot CO_2H$ *(S. 557)*. *B.* Aus dem Äthylester beim Verseifen mit Barytwasser (DARAPSKY, *J. pr.* [2] **96**, 281). Neben α.α'-Hydrazino-dipropionsäure und wenig α.α'-Hydrazopropionsäure aus 1 Mol α-Brom-propionsäure, 1 Mol K_2CO_3 und 0,5 Mol Hydrazinhydrat in wäßr. Lösung auf dem Wasserbad (BAILEY, MIKESKA, *Am. Soc.* **38**, 1782). Aus dem Hydrazinsalz des Brenztraubensäurehydrazons durch Reduktion mit Natriumamalgam in Wasser (D., *J. pr.* [2] **96**, 273).

α-Hydrazino-propionsäureäthylester $C_5H_{12}O_2N_2$ = $H_2N \cdot NH \cdot CH(CH_3) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Durch Einw. von Hydrazinhydrat auf α-Brom-propionsäure in siedender alkoholischer Lösung und Veresterung durch Einleiten von HCl (DARAPSKY, *J. pr.* [2] **96**, 281, 274). — $C_5H_{12}O_2N_2 + HCl$. Blättchen (aus Alkohol). F: 108—110° (Zers.). 1 g löst sich in ca. 25 cm^3 heißem Alkohol.

α-Semicarbazino-propionsäureäthylester $C_6H_{13}O_3N_3$ = $H_2N \cdot CO \cdot NH \cdot NH \cdot CH(CH_3) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ *(S. 557)*. *B.* Durch Erwärmen von 1 Mol Semicarbazid und 3 Mol α-brom-propionsaurem Kalium in wäßr. Lösung auf 60° und nachfolgende Veresterung (BAILEY, MIKESKA, *Am. Soc.* **38**, 1784). Aus Brenztraubensäuresemicarbazon oder Brenztraubensäure-äthylester-semicarbazon durch Reduktion mit Natriumamalgam und Veresterung mit alkoh. Salzsäure (B., READ, *Am. Soc.* **36**, 1765).

Hydrazin-N.N-dipropionsäure, α.α'-Hydrazino-dipropionsäure $C_6H_{12}O_4N_2$ = $H_2N \cdot N[CH(CH_3) \cdot CO_2H]_2$. *B.* Neben α-Hydrazino-propionsäure und wenig α.α'-Hydrazopropionsäure aus 1 Mol α-Brom-propionsäure, 1 Mol K_2CO_3 und 0,5 Mol Hydrazinhydrat in wäßr. Lösung auf dem Wasserbade (BAILEY, MIKESKA, *Am. Soc.* **38**, 1782). — Nur als Benzal-Verbindung (Syst. No. 632) isoliert. — Geht, aus der Benzalverbindung in Freiheit gesetzt, durch Veresterung mit alkoh. Salzsäure und nachfolgende Einw. von KCNO in α.α'-Semicarbazino-dipropionsäurediäthylester über.

Hydrazin-N-carbonsäureamid-N'.N'-bis-propionsäureäthylester, α.α'-Semicarbazino-dipropionsäurediäthylester $C_{11}H_{21}O_5N_3$ = $H_2N \cdot CO \cdot NH \cdot N[CH(CH_3) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5]_2$. *B.* Aus α.α'-Hydrazino-dipropionsäure durch Veresterung mit alkoh. Salzsäure und nachfolgende Behandlung mit KCNO (BAILEY, MIKESKA, *Am. Soc.* **38**, 1783). — Krystalle (aus Benzol). F: 159° (Zers.). Leicht löslich in Alkohol und Chloroform, löslich in heißem Benzol, sehr wenig löslich in kaltem Wasser, unlöslich in Petroläther. — Wird von saurer $KMnO_4$-Lösung zum Semicarbazon des Brenztraubensäureäthylesters (?) oxydiert.

Hydrazin-N.N'-dipropionsäurediäthylester, $\alpha.\alpha'$-**Hydrazopropionsäurediäthylester** $C_{10}H_{20}O_4N_2 = C_2H_5 \cdot O_2C \cdot CH(CH_3) \cdot NH \cdot NH \cdot CH(CH_3) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ *(S. 559)*. *B.* Als Nebenprodukt bei Einw. von α-Brom-propionsäure auf Hydrazinhydrat in K_2CO_3-Lösung und nachfolgender Veresterung mit alkoh. Salzsäure (BAILEY, MIKESKA, *Am. Soc.* **38**, 1783).

α-**[Nitrososemicarbazino]-propionsäureäthylester** $C_6H_{12}O_4N_4 = H_2N \cdot CO \cdot NH \cdot N(NO) \cdot CH(CH_3) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Aus dem Hydrochlorid des α-Semicarbazino-propionsäureäthylesters und $NaNO_2$ in wäßr. Lösung (BAILEY, READ, *Am. Soc.* **36**, 1765). — Hellgelbe Prismen (aus Essigester). F: 134,5° (Zers.). Leicht löslich in Wasser und Alkohol, schwer in Äther und Benzol.

Hydrazid der 2-Hydrazino-äthan-carbonsäure-(1), β-**Hydrazino-propionsäurehydrazid** $C_3H_{10}ON_4 = H_2N \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot NH_2$ (?). *B.* Aus β-Oxy-propionsäureäthylester und Hydrazinhydrat in Alkohol (CURTIUS, *J. pr.* [2] **95**, 192). — Schuppen. Sehr leicht löslich in Wasser. Färbt sich bei 240° gelb, ohne zu schmelzen.

3. Hydrazinoderivat der Propan-carbonsäure-(2) $C_4H_8O_2 = (CH_3)_2CH \cdot CO_2H$.

α-**Semicarbazino-isobuttersäureäthylester** $C_7H_{15}O_3N_3 = H_2N \cdot CO \cdot NH \cdot NH \cdot C(CH_3)_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ *(S. 560)*. *B.* Aus α-Hydrazino-isobuttersäureäthylester, KCNO und Salzsäure (BAILEY, READ, *Am. Soc.* **37**, 1893).

$\alpha.\alpha'$-**Hydrazoisobuttersäure** $C_8H_{16}O_4N_2 = HO_2C \cdot C(CH_3)_2 \cdot NH \cdot NH \cdot C(CH_3)_2 \cdot CO_2H$. Verbindung $C_8H_{14}O_2N_2$ *(S. 560)* von THIELE, HEUSER (*A.* **290**, 28) ist nach GABRIEL (*B.* **44**, 60 Anm.) wahrscheinlich als 3.6-Dioxo-2.2.5.5-tetramethyl-piperazin aufzufassen.

4. Hydrazinoderivate der Monocarbonsäuren $C_5H_{10}O_2$.

1. ***Hydrazinoderivat der Butan-carbonsäure-(1)*** $C_5H_{10}O_2 = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$.

1-Hydrazino-butan-carbonsäure-(1), α-**Hydrazino-n-valeriansäure** $C_5H_{12}O_2N_2 = H_2N \cdot NH \cdot CH(CO_2H) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3$. *B.* Aus α-Isonitramino-n-valeriansäure durch Reduktion mit Natriumamalgam (TRAUBE, LONGINESCU, *B.* **29**, 674). — F: 215°.

2. ***Hydrazinoderivat der Butan-carbonsäure-(2)*** $C_5H_{10}O_2 = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot CO_2H$.

Dinitril der $\alpha.\alpha'$-Hydrazo-[methyläthylessigsäure] $C_{10}H_{18}N_4 = CH_3 \cdot CH_2 \cdot C(CN)(CH_3) \cdot NH \cdot NH \cdot C(CH_3)(CN) \cdot CH_2 \cdot CH_3$. *B.* Aus Hydrazinsulfat, KCN und Methyläthylketon in wäßr. Lösung (STEFL, Diss, Techn. Hochsch. München [1914], S. 6). — Tafeln (aus Äther). F: 51—52°. Löslich in fast allen organischen Lösungsmitteln. — Spaltet beim Erhitzen HCN ab. — $C_{10}H_{18}N_4 + 2HCl$. Mikrokrystallinisch. F: 110°. Zersetzt sich an feuchter Luft unter Abspaltung von HCl.

3. ***Hydrazinoderivate der 2-Methyl-propan-carbonsäure-(1)*** $C_5H_{10}O_2 = (CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot CO_2H$.

1-Hydrazino-2-methyl-propan-carbonsäure-(1), α-**Hydrazino-isovaleriansäure** $C_5H_{12}O_2N_2 = H_2N \cdot NH \cdot CH(CO_2H) \cdot CH(CH_3)_2$. Die Angaben des *Hptw.* *(Bd. IV, S. 561)* sind zu streichen. — *B.* Aus α-Brom-isovaleriansäure und Hydrazinhydrat in siedendem Alkohol (DARAPSKY, *J. pr.* [2] **96**, 282). — Blättchen (aus Wasser). F: 230—235° (Zers.). Schwer löslich in Wasser.

Diacetylverbindung der α-Hydrazino-isovaleriansäure $C_9H_{16}O_4N_2 = (CH_3 \cdot CO)_2N_2H \cdot CH(CO_2H) \cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Aus α-Hydrazino-isovaleriansäure beim Erwärmen mit Essigsäureanhydrid (DARAPSKY, *J. pr.* [2] **96**, 283). — Krystalle (aus Alkohol). F: 205°.

2. Hydrazinoderivat einer Dicarbonsäure.

Hydrazinoderivat der Methandicarbonsäure $C_3H_4O_4 = CH_2(CO_2H)_2$.

Hydrazinodimalonsäure $C_6H_8O_8N_2 = H_2N \cdot N[CH(CO_2H)_2]_2$. *B.* Das Hydrazinsalz entsteht aus Brommalonsäure und Hydrazinhydrat in absol. Alkohol unter Kühlung (DARAPSKY, *J. pr.* [2] **96**, 283). — Sehr hygroskopische zähflüssige Masse, die im Vakuumexsiccator fest wird. Leicht löslich in Wasser, sonst unlöslich. — Ammoniumsalz. Feste Masse, sehr leicht löslich in Wasser. — Hydrazinsalz $C_6H_8O_8N_2 + 2N_2H_4$. Gelbliche Nadeln (aus Wasser). F: 209° (Zers.).

IX. Azo-Verbindungen.

A. Azoderivate der Kohlenwasserstoffe.

Methyldiimid $CH_4N_2 = CH_3 \cdot N:NH$.

Dimethyldiimid, Azomethan $C_2H_6N_2 = CH_3 \cdot N:N \cdot CH_3$ *(S. 562).* Ultraviolettes Absorptionsspektrum: HANTZSCH, LIFSCHITZ, *B.* **45**, 3017, 3019. — Liefert mit Natrium in äther. Lösung eine Anlagerungsverbindung, die bei der Hydrolyse Hydrazomethan gibt (SCHLENK, BERGMANN, *A.* **463**, 315; SCH., D. R. P. 292310; *C.* **1916** II, 114; *Frdl.* **13**, 214).

B. Azo-carbonsäuren.

1. Diimid-carbonsäure, Diimid-ameisensäure $CH_2O_2N_2 = HN:N \cdot CO_2H$. Abkömmlinge dieser Säure sind als Kohlensäure-Derivate (S. 58) eingeordnet.

2. Diimid-Derivat der Propan-carbonsäure-(2) $C_4H_8O_2 = (CH_3)_2CH \cdot CO_2H$.

a.a'-**Azoisobuttersäuredinitril** $C_8H_{12}N_4 = NC \cdot C(CH_3)_2 \cdot N:N \cdot C(CH_3)_2 \cdot CN$ *(S. 563).* Ultraviolettes Absorptionsspektrum: HANTZSCH, LIFSCHITZ, *B.* **45**, 3017, 3019.

3. Diimid-Derivat der Butan-carbonsäure-(2) $C_5H_{10}O_2 = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot CO_2H$.

Dinitril der *a.a'*-**Azo-[methyläthylessigsäure]** $C_{10}H_{16}N_4 = CH_3 \cdot CH_2 \cdot C(CN)(CH_3) \cdot N:N \cdot C(CN)(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CH_3$. *B.* Aus *a.a'*-Hydrazo-[methyläthylessigsäure]-dinitril und Bromwasser (STEFL, Diss. Techn. Hochsch. München [1914], S. 7). — Krystalle (aus Ligroin). F: 54° bis 55°.

4. Diimid-Derivate der Carbonsäuren $C_6H_{12}O_2$.

1. ***Diimid-Derivat der Pentan-carbonsäure-(2)*** $C_6H_{12}O_2 = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot CO_2H$.

Dinitril der *a.a'*-**Azo-[methylpropylessigsäure]** $C_{12}H_{20}N_4 = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C(CH_3)(CN) \cdot N:N \cdot C(CH_3)(CN) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3$. *B.* Aus dem aus Methylpropylketon, KCN und Hydrazinsulfat entstehenden Reaktionsprodukt durch Oxydation mit Bromwasser (STEFL, Diss. Techn. Hochsch. München [1914], S. 15). — F: 64°.

2. ***Diimid-Derivat der Pentan-carbonsäure-(3)*** $C_6H_{12}O_2 = (CH_3 \cdot CH_2)_2CH \cdot CO_2H$.

Dinitril der *a.a'*-**Azo-[diäthylessigsäure]** $C_{12}H_{20}N_4 = (C_2H_5)_2C(CN) \cdot N:N \cdot C(CN)(C_2H_5)_2$. *B.* Aus dem aus Diäthylketon, KCN und Hydrazinsulfat entstehenden Reaktionsprodukt durch Oxydation mit Bromwasser (STEFL, Diss. Techn. Hochsch. München [1914], S. 14). — Krystalle (aus Gasolin). F: 76°.

X. Diazo-Verbindungen.

Diazokohlenwasserstoffe.

Oxy-methyl-diimid, „Methylazosäure" CH_4ON_2 = $\begin{matrix} CH_3\cdot N \\ \| \\ HO\cdot N \end{matrix}$ (syn-Form) und $\begin{matrix} CH_3\cdot N \\ \| \\ N\cdot OH \end{matrix}$ (anti-Form) *(S. 564)*. Die freie Säure ist nicht bekannt. Die Alkalisalze werden auf Grund ihrer unterschiedlichen Stabilität als Diazotate (syn-Form) und Isodiazotate (anti-Form) aufgefaßt (A. HANTZSCH und G. REDDELIEN, Die Diazo-Verbindungen [Berlin 1921], S. 19, 86).

a) Methyldiazosäure CH_4ON_2 = $CH_3\cdot N:N\cdot OH$. S. *Hptw. S. 564.*

b) Methylisodiazosäure CH_4ON_2 = $CH_3\cdot N:N\cdot OH$. *B.* Natriummethylisodiazotat entsteht aus N-Nitroso-N-methyl-hydrazin, Äthylnitrit und Natriummethylat in methylalkoholisch-ätherischer Lösung unter Eiskühlung (THIELE, *A.* **376**, 252). — Natriummethylisodiazotat $NaCH_3ON_2$. Nädelchen. Leicht löslich in Wasser mit alkal. Reaktion. Ist bei Ausschluß von Feuchtigkeit und CO_2 beständig. Verpufft beim Erhitzen oder bei der Einw. von konz. Schwefelsäure unter Feuererscheinung; explosionsartige Zersetzung unter Entzündung tritt bei Einw. von feuchtem CO_2 ein. Gibt beim Erhitzen unter 12 mm Druck auf 200° oder bei Einw. von CO_2 auf die äther. Suspension Diazomethan. Entwickelt mit Mineralsäuren Stickstoff; mit Benzoesäure entsteht gleichzeitig Benzoesäuremethylester. Gibt mit β-Naphthol Methyl-β-naphthyl-äther. Gibt bei der Oxydation mit Ferricyankalium in alkal. Lösung Methylnitramin. Bei der Reduktion mit Aluminium in alkal. Lösung entsteht Methylhydrazin. Gibt mit wäßr. oder alkoh. Kupferacetatlösung Rotviolettfärbung, mit Mercurinitrat eine weiße Fällung.

Diazomethan CH_2N_2 = $CH_2:N\vdots N$ s. Ergw. Bd. I, S. 318.

XI. Nitramine, Isonitramine, Nitrosohydroxylamine.

(Verbindungen vom Typus $R \cdot N_2O_2H$.)

A. Verbindungen, die einmal die Gruppe N_2O_2H enthalten.

Verbindungen $C_nH_{2n+2}O_2N_2$.

1. **Nitraminomethan, N-Nitro-methylamin, Methylnitramin** $CH_4O_2N_2 = CH_3 \cdot NH \cdot NO_2$ *(S. 567)*. *B.* Man läßt auf N.N-Dimethyl-urethan rauchende Salpetersäure einwirken, nimmt das erhaltene Nitromethylurethan mit Äther auf und leitet in die äther. Lösung trocknes NH_3 ein (DIELS, PAQUIN, *B.* **46**, 2013; vgl. FRANCHIMONT, KLOBBIE, *R.* **8**, 298). Aus Natriummethylisodiazotat und Kaliumferricyanid in alkal. Lösung (THIELE, *A.* **376**, 254). Durch Erhitzen von (nicht isoliertem) N-Nitro-N-methyl-harnstoff (S. 342) mit Kalilauge, Barytwasser oder Ammoniak (die im *Hptw. S. 567* Z. 12—13 v. o. als N-Nitro-N-methyl-harnstoff bezeichnete Verbindung von DEGNER, v. PECHMANN ist N'-Nitro-N-methyl-harnstoff und gibt beim Erhitzen mit Ammoniak kein Methylnitramin) (BACKER, *R.* **34**, 197). — Explodiert heftig beim Erhitzen im Capillarrohr (D., P.). Elektrische Leitfähigkeit in wäßr. Lösung: FRANCHIMONT, BACKER, *R.* **32**, 163; in flüssigem Ammoniak: KRAUS, BRAY, *Am. Soc.* **35**, 1343. — Gibt mit absol. HNO_3 unterhalb 0° fast quantitativ Stickoxydul und Methylnitrat (FR., *R.* **29**, 311). Verhalten gegen Benzoylchlorid: FR., *R.* **29**, 304. Reagiert mit N-Oxymethyl-piperidin unter Bildung von Methylnitraminomethylpiperidin (Syst. No. 3038) (FRANCHIMONT, *R.* **29**, 307). Reagiert mit Formaldehyd und Piperazin unter Bildung von 1.4-Bis-methylnitraminomethyl-piperazin (Syst. No. 3460) (FR.). — Natriumsalz. Elektrische Leitfähigkeit in wäßr. Lösung: FR., BACKER, *R.* **32**, 163. — $Cu(CH_3O_2N_2)_2$. Elektrische Leitfähigkeit und Absorptionsspektrum in Wasser: FR., B., *R.* **32**, 161. — $Co(CH_3O_2N_2)_2$. Absorptionsspektrum: FR., B., *Soc.* **101**, 2259. — $Ni(CH_3O_2N_2)_2 + 6H_2O$. Blaugrüne Krystalle; gibt im Vakuum über P_2O_5 das Krystallwasser ab; das wasserfreie Salz ist grün und in Wasser leichter löslich als das wasserhaltige Salz. Absorptionsspektrum in wäßr. Lösung: FR., B., *R.* **32**, 322.

Verbindung $C_6H_{15}O_6N_7 = N[CH_2 \cdot N(CH_3) \cdot NO_2]_3$ (?). *B.* Durch Erwärmen von Hexamethylentetramin mit Methylnitramin in wäßr. Lösung (FRANCHIMONT, *R.* **29**, 356, 361). — Prismen (aus siedendem Chloroform). F: 116°. Unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und Aceton, sehr wenig löslich in Äther. — Zerfällt beim Kochen mit verd. Alkalien in NH_3, Formaldehyd und Methylnitramin, mit verd. Säuren in NH_3, Formaldehyd, N_2O und Methanol.

2. **Verbindungen** $C_2H_6O_2N_2 = C_2H_5 \cdot N_2O_2H$.

1. ***Äthylnitrosohydroxylamin*** $C_2H_6O_2N_2 = C_2H_5 \cdot N(NO) \cdot OH$ bezw. $C_2H_5 \cdot N{-}N \cdot OH$ (mit $-O-$ Brücke zwischen beiden N) *(S. 569)*. $Cu(C_2H_5O_2N_2)_2 + {}^1/_2H_2O$. Dunkelblaue Krystalle. Elektrische Leitfähigkeit und Absorptionsspektrum in wäßr. Lösung: FRANCHIMONT, BACKER, *R.* **32**, 161.

2. ***Nitraminoäthan, N-Nitro-äthylamin, Äthylnitramin*** $C_2H_6O_2N_2 = C_2H_5 \cdot HN \cdot NO_2$ *(S. 569)*. Verbrennungswärme bei konstantem Volumen: 372,82 kcal/Mol (SWARTS,

C. **1912** II, 1964; *R.* **32**, 78). — Das Kaliumsalz liefert mit Pikrylchlorid in alkoh. Lösung Äthylpikrylnitramin (Franchimont, *R.* **29**, 298). — Kupfersalz. Elektrische Leitfähigkeit und Absorptionsspektrum in wäßr. Lösung: Fr., Backer, *R.* **32**, 161. — $Co(C_2H_5O_2N_2)_2 + 2H_2O$. Absorptionsspektrum der wäßr. Lösung: Fr., B., *Soc.* **101**, 2259. — Nickelsalz. Absorptionsspektrum in wäßr. Lösung: Fr., B., *R.* **32**, 323.

β.β-Difluor-α-nitramino-äthan, N-Nitro-[β.β-difluor-äthyl]-amin, [β.β-Difluor-äthyl]-nitramin $C_2H_4O_2N_2F_2 = CHF_2\cdot CH_2\cdot NH\cdot NO_2$ *(S. 570)*. Verbrennungswärme bei konstantem Vol.: 291,0 kcal/Mol (Swarts, *C.* **1912** II, 1964; *R.* **32**, 78; Swietoslawski, Bobinska, *J. Chim. phys.* **24**, 546).

3. **1-Nitramino-propan, N-Nitro-propylamin, Propylnitramin** $C_3H_8O_2N_2 = CH_3\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot NH\cdot NO_2$ *(S. 570)*. Das Kaliumsalz liefert mit Pikrylchlorid in alkoh. Lösung Propylpikrylnitramin (Franchimont, *R.* **29**, 299). — Kobaltsalz. Absorptionsspektrum in wäßr. Lösung: Fr., Backer, *Soc.* **101**, 2259.

4. **1-Nitramino-butan, N-Nitro-butylamin, Butylnitramin** $C_4H_{10}O_2N_2 = CH_3\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot NH\cdot NO_2$ *(S. 571)*. Das Kaliumsalz liefert mit Pikrylchlorid in alkoh. Lösung Butylpikrylnitramin (Franchimont, *R.* **29**, 300).

B. Verbindungen, die zweimal die Gruppe N_2O_2H enthalten.

Verbindung $C_nH_{2n+2}O_4N_4$.

1.2-Dinitramino-äthan, N.N'-Dinitro-äthylendiamin, Äthylendinitramin $C_2H_6O_4N_4 = O_2N\cdot NH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot NH\cdot NO_2$ *(S. 572)*. F: 174,5—175° (Zers.). Ziemlich löslich in Wasser, sehr leicht in Aceton (Backer, *R.* **31**, 171). — Liefert mit Dimethylsulfat und Alkali N.N'-Dinitro-N.N'-dimethyl-äthylendiamin (S. 416) (B.). Gibt mit N-Oxymethyl-piperidin die Verbindung $C_5H_{10}N\cdot CH_2\cdot N(NO_2)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot N(NO_2)\cdot CH_2\cdot NC_5H_{10}$ (Franchimont, *R.* **29**, 308).

C. Verbindungen, die außer der Gruppe N_2O_2H Oxosauerstoff enthalten.

N_2O_2H-Derivat des 2-Methyl-butanons-(3) $C_5H_{10}O = (CH_3)_2CH\cdot CO\cdot CH_3$.

2-[Nitrosohydroxylamino]-2-methyl-butanon-(3), 2-Isonitramino-2-methyl-butanon-(3) $C_5H_{10}O_3N_2 = (CH_3)_2C[N(NO)\cdot OH]\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Aus dem Natriumsalz des 2-Isonitramino-2-methyl-butanon-(3)-oxims und Salzsäure (Cusmano, *R. A. L.* [5] **22** I, 229). Aus 2-Hydroxylamino-2-methyl-butanon-(3) und salpetriger Säure (C.). — Tafeln (aus Wasser, Alkohol oder Äther). Leicht löslich in Alkohol und Äther, schwer in Wasser. Löslich in konz. Alkalicarbonatlösungen zu leicht hydrolysierbaren Salzen. Kryoskopisches Verhalten in Wasser: C. — Reagiert sauer gegen Lackmus. Färbt sich beim Erhitzen gegen 60° blau und schmilzt bald unter Entwicklung von Stickoxyden zu einem grünen Öl, das teilweise zu einer krystallinen Verbindung erstarrt (Tafeln aus Äther; F: 99°; gibt mit Diphenylamin + H_2SO_4 Blaufärbung).

2-[Nitrosohydroxylamino]-2-methyl-butanon-(3)-oxim, 2-Isonitramino-2-methyl-butanon-(3)-oxim $C_5H_{11}O_3N_3 = (CH_3)_2C[N(NO)\cdot OH]\cdot C(:N\cdot OH)\cdot CH_3$ bezw. $(CH_3)_2C[N(NO)\cdot OH]\cdot CH(NO)\cdot CH_3$. Ist in wäßr. Lösung dimolekular, als Natriumsalz monomolekular (Cusmano, *R. A. L.* [5] **22** I, 226). — *B.* Aus dem Oxim des 2-Hydroxylamino-2-methyl-butanons-(3) und salpetriger Säure (Cusmano, *G.* **40** II, 534). — Nadeln. Schmilzt sofort nach der Darstellung bei 71°, nach kurzem Aufbewahren oder nach dem

Umkrystallisieren bei 82° (C., *R. A. L.* [5] **22** I, 227). Leicht löslich in Alkohol und Äther, löslich in Wasser. — Gibt mit $NaNO_2$ in Wasser „Amylenbisnitrosooxim" (Ergw. Bd. I, S. 352) (C., *R. A. L.* [5] **22** I, 228). Das Natriumsalz gibt bei der Einw. von Salzsäure 2-Isonitramino-2-methyl-butanon-(3) (C.). Gibt mit schwefelsaurer Phenollösung eine blaugrüne Färbung (C., *G.* **40** II, 534). — $NaC_5H_{10}O_3N_3 + 3H_2O$. Prismen. Verliert das Krystallwasser bei 116° oder beim Aufbewahren im Vakuum über H_2SO_4. F: 130° (Zers.). Leicht löslich in heißem Wasser und Alkohol (C., *G.* **40** II, 534). — Kupfersalz. Hellblaue Krystalle (aus Alkohol); schwer löslich in Wasser, löslich in heißem Alkohol (C., *R. A. L.* [5] **22** I, 229).

Äthyläther des 2-Isonitramino-2-methyl-butanon-(3)-oxims $C_7H_{15}O_3N_3$. *B.* Durch längeres Erwärmen des Silbersalzes des 2-Isonitramino-2-methyl-butanon-(3)-oxims mit Äthyljodid in absol. Äther (CUSMANO, *R. A. L.* [5] **22** I, 229). — Krystalle (aus Äther). F: 119°. Löslich in warmem Äther.

XII. Nitrosohydrazine.

N-Nitroso-hydrazinoessigsäure-äthylester $C_4H_9O_3N_3 = H_2N\cdot N(NO)\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ s. S. 564.

XIII. Tetrazene.

(Verbindungen vom Typus $R\cdot NH\cdot N:N\cdot NH_2$.)

1. Methyltetrazen $CH_6N_4 = CH_3\cdot NH\cdot N:N\cdot NH_2$.

Tetramethyltetrazen, Tetramethyltetrazon $C_4H_{12}N_4 = (CH_3)_2N\cdot N:N\cdot N(CH_3)_2$ *(S. 579)*. Absorptionsspektrum in Ligroinlösung: HANTZSCH, LIFSCHITZ, *B.* **45**, 3020, 3025.

N.N′-Dimethyl-tetrazon-N.N′-dicarbonsäuredimethylester $C_6H_{12}O_4N_4 = CH_3\cdot O_2C\cdot N(CH_3)\cdot N:N\cdot N(CH_3)\cdot CO_2\cdot CH_3$ *(S. 579)*. Nadeln (aus Alkohol); F: 187,5° (Zers.); löslich in Chloroform, heißem Alkohol, heißem Benzol, sehr wenig löslich in den meisten übrigen organischen Lösungsmitteln und in Wasser (BACKER, *R.* **31**, 193).

S. 579, Z. 13 v. o. hinter „Essigsäure" schalte ein „und fällt das Filtrat mit Bromwasser".

2. Äthyltetrazen $C_2H_8N_4 = C_2H_5\cdot NH\cdot N:N\cdot NH_2$.

Tetraäthyltetrazen, Tetraäthyltetrazon $C_8H_{20}N_4 = (C_2H_5)_2N\cdot N:N\cdot N(C_2H_5)_2$ *(S. 579)*. Das von E. FISCHER (*A.* **199**, 319) beschriebene Produkt war mit einer flüchtigen Quecksilberverbindung verunreinigt (WIELAND, FRESSEL, *A.* **392**, 139). — *B.* Bei der Reduktion von Diäthylnitrosamin mit Zinkstaub und Essigsäure, neben N.N-Diäthyl-hydrazin (W., F., *A.* **392**, 139). — Farbloses, eigenartig riechendes Öl. Kp: ca. 140° (teilweise Zersetzung); Kp_{12}: 79°. — Zersetzt sich beim Erhitzen in Äthylidenäthylamin und Diäthylamin. Wird die Zersetzung in einem schwachen Stickoxydstrom vorgenommen, so läßt sich der bei der Zersetzung auftretende Diäthylstickstoff als Diäthylnitrosamin nachweisen. Reagiert mit Methyljodid in Chloroform unter Stickstoffentwicklung.

N.N′-Diäthyl-tetrazon-N.N′-dicarbonsäuredimethylester $C_8H_{16}O_4N_4 = CH_3\cdot O_2C\cdot N(C_2H_5)\cdot N:N\cdot N(C_2H_5)\cdot CO_2\cdot CH_3$ *(S. 579)*.

S. 579, Z. 12—11 v. u. statt „mit ... Essigsäure" lies „durch Behandlung mit Zinkstaub und verd. Essigsäure und nachfolgende Oxydation mit Bromwasser".

XIV. C-Phosphor-Verbindungen.

1. Phosphine.

(Verbindungen vom Typus $R \cdot PH_2$.)

A. Monophosphine.

1. Methylphosphin $CH_5P = CH_3 \cdot PH_2$.

Tetramethylphosphoniumhydroxyd $C_4H_{13}OP = (CH_3)_4P \cdot OH$ *(S. 581).* — $C_4H_{12}P \cdot I$. Ditetragonal-bipyramidale Krystalle (aus wäßr. Alkohol). D: 1,746 (WAGNER, *Z. Kr.* **50**, 47).

2. Äthylphosphin $C_2H_7P = C_2H_5 \cdot PH_2$.

Triäthylphosphin $C_6H_{15}P = (C_2H_5)_3P$ *(S. 582).* *B.* Aus Triäthylphosphindichlorid durch Reduktion mit Natriumamalgam in siedendem Alkohol (COLLIE, REYNOLDS, *Soc.* **107**, 368). — D_4^{15}: 0,800; n_D^{15}: 1,458 (PASCAL, *C. r.* **156**, 1905). — Gibt mit Monochloracetal Triäthyl-[β.β-diäthoxy-äthyl]-phosphoniumchlorid, mit Bromacetaldehyd Triäthyl-[β-oxo-äthyl]-phosphoniumbromid (CALDWELL, *Soc.* **109**, 285, 287). Mit Phenylazid in absol. Äther entsteht in CO_2-Atmosphäre bei —18° eine bei 68,5—69,5° schmelzende, phosphor- und stickstoffhaltige zersetzliche Substanz (STAUDINGER, MEYER, *Helv.* **2**, 645). Gibt mit Diphenylketen in absol. Äther die Verbindung $(C_2H_5)_3P\underset{O}{\frown}C:C(C_6H_5)_2$ (s. bei Diphenylketen, Syst. No. 654) (ST., M., *Helv.* **2**, 616), mit Diazofluoren in Benzol bezw. Diphenyl-diazomethan in Petroläther unter Kühlung Triäthylphosphin-fluorenon-azin $(C_2H_5)_3P:N \cdot N:C(C_6H_4)_2$ (Syst. No. 654) bezw. Triäthylphosphin-benzophenon-azin $(C_2H_5)_3P:N—N:C(C_6H_5)_2$ (Syst. No. 652) (ST., M., *Helv.* **2**, 624). — Gelbfärbung mit Tetranitromethan: MACBETH, *Soc.* **107**, 1826.

Triäthylphosphinoxyd $C_6H_{15}OP = (C_2H_5)_3PO$ s. S. 572.

Tetraäthylphosphoniumhydroxyd $C_8H_{21}OP = (C_2H_5)_4P \cdot OH$ *(S. 584).* — $(C_2H_5)_4P \cdot I$. Ultraviolettes Absorptionsspektrum der Lösungen in Wasser, Alkohol, Amylalkohol, Chloroform: HANTZSCH, *B.* **52**, 1560.

Diäthylphosphin-P-dithiocarbonsäure-hydroxyäthylat und sein Anhydrid $C_7H_{17}OS_2P = HO \cdot P(C_2H_5)_3 \cdot CS \cdot SH$ bezw. $C_7H_{15}S_2P = (C_2H_5)_3P\langle{}^{S}_{CS}$ *(S. 586).* Das Anhydrid sublimiert beim Erhitzen; der Dampf ist farblos und enthält Triäthylphosphin und Schwefelkohlenstoff (STAUDINGER, MEYER, *Helv.* **2**, 617). Reaktion mit Diphenylketen: ST., M.

B. Diphosphin.

Äthylendiphosphin $C_2H_8P_2 = H_2P \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot PH_2$.

Äthylen-bis-triäthylphosphoniumhydroxyd $C_{14}H_{36}O_2P_2 = HO \cdot P(C_2H_5)_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot P(C_2H_5)_3 \cdot OH$ *(S. 589).* — $C_{14}H_{34}P_2Cl_2 + PtCl_4$. Krystallographisches: *Groth, Ch. Kr.* **5**, S. IV.

C. Oxo-phosphine.

Phosphine des Äthanals $C_2H_4O = CH_3 \cdot CHO$.

Triäthyl-[β-oxo-äthyl]-phosphoniumhydroxyd $C_8H_{19}O_2P = OHC \cdot CH_2 \cdot P(C_2H_5)_3 \cdot OH$. *B.* Das Chlorid entsteht aus Triäthyl-[β.β-diäthoxy-äthyl]-phosphoniumchlorid und

konz. Salzsäure bei 100° (CALDWELL, *Soc.* **109**, 286). Das Bromid entsteht aus Bromacetaldehyd und Triäthylphosphin bei 100° (C.). — $C_8H_{18}OP \cdot Cl$. Blättchen (aus Chloroform). Äußerst leicht löslich in Wasser, Alkohol, Äther. — $C_8H_{18}OP \cdot Br$. Hygroskopische Nadeln (aus Alkohol + Äther). — $2C_8H_{18}OP \cdot Cl + PtCl_4$. Orangegelbe Oktaeder (aus Wasser).

Triäthyl-[β.β-diäthoxy-äthyl]-phosphoniumchlorid $C_{12}H_{28}O_2ClP = (C_2H_5 \cdot O)_2CH \cdot CH_2 \cdot P(C_2H_5)_3 \cdot Cl$. *B.* Aus Monochloracetal und Triäthylphosphin bei 115—120° im geschlossenen Rohr (CALDWELL, *Soc.* **109**, 285). — Zähe Flüssigkeit. Leicht löslich in Wasser. — Konzentrierte Salzsäure erzeugt bei 100° Triäthyl-[β-oxo-äthyl]-phosphoniumchlorid. — $2C_{12}H_{28}O_2P \cdot Cl + PtCl_4$. Gelbe Nadeln (aus Alkohol). Schwer löslich in Wasser.

2. Hydroxyphosphine.

(Verbindungen vom Typus $R \cdot PH \cdot OH$ bezw. $R \cdot PH_2O$.)

Äthylhydroxyphosphin, Äthylphosphinoxyd $C_2H_7OP = C_2H_5 \cdot PH \cdot OH$ bezw. $C_2H_5 \cdot PH_2O$.

Triäthylphosphinoxyd $C_6H_{15}OP = (C_2H_5)_3PO$ *(S. 592)*. *B.* Durch Erhitzen von Tetraäthylphosphoniumhydroxyd (CAHOURS, A. W. HOFMANN, *A.* **104**, 18; LETTS, COLLIE, *J.* **1886**, 1609; COLLIE, REYNOLDS, *Soc.* **107**, 367). — *Darst.* {Durch Einw. von Phosphoroxychlorid ... (PICKARD, KENYON, *Soc.* **89**, 264}; vgl. indessen C., R., *Soc.* **107**, 367). — F: 44°; Kp_{760}: 240° (C., R.); Kp_0: 83—84° (STAUDINGER, MEYER, *Helv.* **2**, 646). — Ist gegen Natrium, Zink, Magnesium beim Kochen beständig. Gibt mit PCl_5 Triäthylphosphindichlorid (C., R.).

Triäthylphosphindichlorid $C_6H_{15}Cl_2P = (C_2H_5)_3PCl_2$. *B.* Aus Triäthylphosphinoxyd und PCl_5 (COLLIE, REYNOLDS, *Soc.* **107**, 367). — Krystalle. — Zersetzung beim Erhitzen: C., R. Wasser zersetzt das Dichlorid unter Bildung von Triäthylphosphinoxyd. Natriumamalgam reduziert in siedendem Alkohol zu Triäthylphosphin.

Triäthylphosphinsulfid $C_6H_{15}SP = (C_2H_5)_3PS$ *(S. 592)*. Beim Erwärmen an der Luft entstehen unterhalb 70° leuchtende Dämpfe (DELÉPINE, *C. r.* **154**, 1172).

3. Phosphinigsäuren.

Äthanphosphinigsäure, Äthylphosphinigsäure $C_2H_7O_2P = C_2H_5 \cdot P(OH)_2$ bezw. $C_2H_5 \cdot PH(:O) \cdot OH$.

Diäthylthiophosphinigsäure $C_4H_{11}OSP = (C_2H_5)_2PS \cdot OH$. *B.* Man läßt 1 Mol $PSCl_3$ mit Äther verdünnt unter starker Kühlung in eine äther. Lösung von 8 Mol Äthylmagnesiumbromid eintropfen und zerlegt das Reaktionsprodukt mit Eis und verd. Schwefelsäure (STRECKER, GROSSMANN, *B.* **49**, 75). — Blättchen (aus Ligroin). F: 76°. Leicht löslich in Alkohol, Methanol, Benzol, Eisessig, Aceton, löslich in Ligroin, sehr wenig löslich in Wasser. Löslich in Natronlauge.

4. Phosphinsäuren.

Nomenklatur. Mitunter kann es erwünscht sein, das Radikal $—PO(OH)_2$ als Substituenten in einen Namen einzuführen. Nach einem Vorschlag von NYLÉN (*B.* **57**, 1027 Anm. 14) erscheint es zweckmäßig, dieses Präfix als „Phosphon-" zu bezeichnen, z. B. $(HO)_2OP \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ Phosphonessigsäure.

A. Phosphinsäuren der Kohlenwasserstoffe.

1. Methanphosphinsäure, Methylphosphinsäure $CH_5O_3P = CH_3 \cdot PO(OH)_2$.

Methylphosphinsäuredimethylester $C_3H_9O_3P = CH_3 \cdot PO(O \cdot CH_3)_2$. *B.* Durch Erhitzen von Triphenylphosphit mit 3 Mol absol. Methanol auf 225° im Einschlußrohr (MILOBĘDZKI, SZULGIN, *C.* **1918** I, 914). — Kp_{754}: 181°.

2. Äthanphosphinsäure, Äthylphosphinsäure $C_2H_7O_3P = C_2H_5 \cdot PO(OH)_2$.

Äthylphosphinsäurediäthylester $C_6H_{15}O_3P = C_2H_5 \cdot PO(O \cdot C_2H_5)_2$ *(S. 595)*. Kp_{750}: 203,0° (ARBUSOW, IWANOW, Ж. **47**, 2019; *C.* **1916** II, 308). D_4^{20}: 1,0259; D_4^{203}: 0,8373; n_α^{20}: 1,4143; n_D^{20}: 1,4163; n_β^{20}: 1,4211; n_γ^{20}: 1,4252.

Äthylthiophosphinsäuredichlorid $C_2H_5Cl_2SP = C_2H_5 \cdot PSCl_2$ *(S. 595)*. Luminesciert an der Luft unter Oxydation (DELÉPINE, *C. r.* **154**, 1172; *Bl.* [4] **11**, 577).

3. Propan-phosphinsäure-(1), Propylphosphinsäure $C_3H_9O_3P = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot PO(OH)_2$.

Propylphosphinsäuredipropylester $C_9H_{21}O_3P = C_3H_7 \cdot PO(O \cdot C_3H_7)_2$. *B.* Durch Erhitzen von Triphenylphosphit mit 3 Mol Propylalkohol im Einschmelzrohr (MIŁOBĘDZKI, SZULGIN, *C.* **1918** I, 915). — Flüssigkeit. Kp_{18}: 126°. D_4^{20}: 1,0324.

4. 2-Methyl-propan-phosphinsäure-(1), Isobutylphosphinsäure $C_4H_{11}O_3P = (CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot PO(OH)_2$ *(S. 596)*. *B.* Aus dem Isobutylester durch Erhitzen mit rauchender Salzsäure auf 150—160° im Einschmelzrohr (ARBUSOW, IWANOW, Ж. **45**, 692; *C.* **1913** II, 1457). — Blättchen mit $^1/_2 H_2O$ (aus Äther + Ligroin). F: 124°. Löslich in Wasser, Alkohol, Äther, Ligroin.

Isobutylphosphinsäurediisobutylester $C_{12}H_{27}O_3P = (CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot PO[O \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3)_2]_2$. *B.* Aus Triisobutylphosphit und Isobutyljodid bei 150—160° im geschlossenen Rohr (ARBUSOW, IWANOW, Ж. **45**, 691; *C.* **1913** II, 1457). — Flüssigkeit. Kp: 258—259°; Kp_{10}: 133,5—134°. D_0^0: 0,963; D_4^{20}: 0,9459. Unlöslich in Wasser.

B. Phosphinsäuren der Carbonsäuren.

1. Phosphinsäure der Ameisensäure $CH_2O_2 = HCO_2H$.

Phosphonameisensäure-triäthylester $C_7H_{15}O_5P = (C_2H_5 \cdot O)_2OP \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ s. S. 5.

2. Phosphinsäure der Methancarbonsäure $C_2H_4O_2 = CH_3 \cdot CO_2H$.

Methan-carbonsäure-phosphinsäure-triäthylester, Phosphonessigsäure-triäthylester $C_8H_{17}O_5P = (C_2H_5 \cdot O)_2OP \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. Zur Konstitution vgl. ARBUSOW, Ж. **38**, 687; *C.* **1906** II, 1639; A., DUNIN, *B.* **60**, 291. — *B.* Aus Triäthylphosphit und Bromessigsäureäthylester bei 120° (A., D., Ж. **46**, 297; *C.* **1914** I, 2156). — Kp_{12}: 149—150°. D_0^0: 1,1392.

3. Phosphinsäuren der Äthancarbonsäure $C_3H_6O_2 = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$.

Äthan-carbonsäure-(1)-phosphinsäure-(1)-triäthylester, α-Phosphon-propionsäure-triäthylester $C_9H_{19}O_5P = (C_2H_5 \cdot O)_2OP \cdot CH(CH_3) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Aus Triäthylphosphit und α-Brom-propionsäureäthylester bei 180° (ARBUSOW, DUNIN, Ж. **46**, 299; *C.* **1914** I, 2156). — Kp_{10}: 138,5—138,8°. D_0^0: 1,111.

Äthan-carbonsäure-(1)-phosphinsäure-(2)-triäthylester, β-Phosphon-propionsäure-triäthylester $C_9H_{19}O_5P = (C_2H_5 \cdot O)_2OP \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Aus Triäthylphosphit und β-Jod-propionsäureäthylester bei 110—120° (ARBUSOW, DUNIN, Ж. **46**, 300; *C.* **1914** I, 2156). — Kp_{12}: 167°. D_0^0: 1,1177.

4. Phosphinsäure der Propan-carbonsäure-(1) $C_4H_8O_2 = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$.

Propan-carbonsäure-(1)-phosphinsäure-(1)-triäthylester, α-Phosphon-buttersäure-triäthylester $C_{10}H_{21}O_5P = (C_2H_5 \cdot O)_2OP \cdot CH(C_2H_5) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Aus Triäthylphosphit und α-Brom-buttersäureäthylester bei 160—165° (ARBUSOW, DUNIN, Ж. **46**, 301; *C.* **1914** I, 2156). — Flüssigkeit. $Kp_{10,5}$: 147,5—148°. D_0^0: 1,0919.

XV. C-Arsen-Verbindungen.

1. Arsine.

(Verbindungen vom Typus $R\cdot AsH_2$.)

A. Monoarsine.

1. Arsinomethan, Methylarsin $CH_5As = CH_3\cdot AsH_2$ *(S. 599)*. *B.* Bei der Einw. von Magnesium oder Zink auf Methylarsendichlorid in Gegenwart von Wasser, neben anderen Produkten (ZAPPI, *Bl.* [4] **23**, 323).

Dimethylarsin, Kakodylwasserstoff $C_2H_7As = (CH_3)_2AsH$ *(S. 599)*. *B.* Entsteht in geringer Menge bei der elektrolytischen Reduktion von Kakodylsäure in 2n-Schwefelsäure an einer amalgamierten Zinkkathode (FICHTER, ELKIND, *B.* **49**, 246). Bei der elektrolytischen Reduktion von Kakodylchlorid in Ameisensäure + wenig Alkohol oder in Alkohol + Salzsäure an Platinelektroden (DEHN, *Am.* **40**, 97).

Trimethylarsinoxyd $C_3H_9OAs = (CH_3)_3AsO$ s. S. 575.

Kakodylchlorid $C_2H_6ClAs = (CH_3)_2As\cdot Cl$ und analoge Kakodylsalze s. S. 575.

As.As - Dichlor - methylarsin, Methyldichlorarsin, Methylarsendichlorid $CH_3Cl_2As = CH_3\cdot AsCl_2$ *(S. 601)*. *Darst.* Man reduziert das Dinatriumsalz der Methylarsinsäure in wäßr. Lösung mit SO_2 und leitet in die wäßr. Lösung des entstehenden Methylarsenoxyds Chlorwasserstoff bis zu einem Überschuß von 20%, zuletzt bei 85°, ein (UHLINGER, COOK, *J. ind. eng. Chem.* **11**, 105; *C.* **1919** III, 597). — D: 1,71—1,84. — Reagiert mit Zink oder Magnesium in Gegenwart von Wasser unter Bildung von Methylarsin, Wasserstoff, Methan und anderen Produkten (ZAPPI, *Bl.* [4] **23**, 322). Bildet mit der Dimagnesiumverbindung des 1.5-Dichlor-pentans Cyclopentamethylenmethylarsin $H_2C\langle{CH_2-CH_2 \atop CH_2-CH_2}\rangle As\cdot CH_3$ (Syst. No. 4720) (Z., *Bl.* [4] **19**, 152). — Über die Verwendung als Gaskampfstoff vgl. *C.* **1919** III, 1074; J. MEYER, Der Gaskampf und die chemischen Kampfstoffe, 2. Aufl. [Leipzig 1926], S. 411. — Die neutralisierte wäßr. Lösung kann in Gegenwart von $NaHCO_3$ mit Jodlösung titriert werden (U., C.).

2. Arsinoäthan, Äthylarsin $C_2H_7As = C_2H_5\cdot AsH_2$.

Diäthylarsin $C_4H_{11}As = (C_2H_5)_2AsH$ *(S. 602)*. Über die Zusammensetzung der durch Einw. von Quecksilbersalzen entstehenden Verbindungen vgl. KLASON, *B.* **47**, 2634; WIGREN, *A.* **437**, 285.

Triäthylarsin $C_6H_{15}As = (C_2H_5)_3As$ *(S. 602)*. D_4^{20}: 1,150; n_D^{20}: 1,467 (PASCAL, *C. r.* **156**, 1905).

As.As-Dichlor-äthylarsin, Äthyldichlorarsin, Äthylarsendichlorid $C_2H_5Cl_2As = C_2H_5\cdot AsCl_2$ *(S. 603)*. Verwendung als Gaskampfstoff: *C.* **1919** III, 1074; J. MEYER, Der Gaskampf und die chemischen Kampfstoffe, 2. Aufl. [Leipzig 1926], S. 412.

Trimethyl-[β-brom-äthyl]-arsoniumhydroxyd $C_5H_{14}OBrAs = CH_2Br\cdot CH_2\cdot As(CH_3)_3\cdot OH$. *B.* Das Bromid erhält man durch Erhitzen von 11 Tln. Trimethylarsin mit 25 Tln. Äthylenbromid im geschlossenen Gefäß auf 100—105° (Chem. Werke Grenzach, D.R.P.

303032; *C.* **1918** I, 498; *Frdl.* **13**, 967). — Das Bromid geht beim Erhitzen mit Wasser auf 180° in Trimethyl-[β-oxy-äthyl]-arsoniumbromid über. — $C_5H_{13}BrAs \cdot Br$. Tafeln (aus heißem Alkohol). F: 239°. Sehr leicht löslich in Wasser, leicht in heißem, schwer in kaltem Alkohol. — Pikrat. F: 189°.

Triäthyl-[β-brom-äthyl]-arsoniumhydroxyd $C_8H_{20}OBrAs = CH_2Br \cdot CH_2 \cdot As(C_2H_5)_3 \cdot OH$ *(S. 604)*. *B.* (Das Bromid entsteht... (A. W. HOFMANN, *A. Spl.* 1, 311); vgl. Chem. Werke Grenzach, D.R.P. 303032; *C.* **1918** I, 498; *Frdl.* **13**, 967). — Beim Erhitzen des Bromids mit Wasser auf 180° entsteht Triäthyl-[β-oxy-äthyl]-arsoniumbromid (Chem. Werke Grenzach). — $C_8H_{19}BrAs \cdot Br$. F: 225°.

B. Oxy-arsine.

1-Oxy-2-arsino-äthan, β-Oxy-äthylarsin $C_2H_7OAs = HO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot AsH_2$.

Trimethyl-[β-oxy-äthyl]-arsoniumhydroxyd $C_5H_{15}O_2As = HO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot As(CH_3)_3 \cdot OH$. *B.* Das Chlorid bezw. Bromid entsteht beim Erhitzen von Trimethylarsin mit Glykolchlorhydrin bezw. -bromhydrin auf 120—125° im geschlossenen Gefäß (Chem. Werke Grenzach, D.R.P. 305772; *C.* **1918** II, 83; *Frdl.* **13**, 968). Das Bromid bildet sich beim Erhitzen von Trimethyl-[β-brom-äthyl]-arsoniumbromid mit Wasser im geschlossenen Gefäß auf 180° (Chem. Werke Grenzach, D.R.P. 303032; *C.* **1918** I, 498; *Frdl.* **13**, 967). — Dicke, nur langsam und unvollständig krystallinisch erstarrende Masse. Riecht nach Trimethylarsin. Reagiert alkalisch. Löslich in jedem Verhältnis in Wasser, leicht löslich in Alkohol, unlöslich in Äther. — $C_5H_{14}OAs \cdot Cl$. Hygroskopische Prismen. F: 218—220°. Sehr leicht löslich in Alkohol, sehr wenig in Chloroform, unlöslich in Äther. Die wäßr. Lösung gibt mit Schwefelwasserstoff keine Fällung. Mit Quecksilberchlorid entsteht eine krystallisierte Doppelverbindung. Quecksilberjodid-Jodkalium-Lösung gibt eine schwache weiße, Jodjodkalium eine braune schmierige, Phosphorwolframsäure eine weiße Fällung. — $C_5H_{14}OAs \cdot Br$. Prismen (aus Alkohol + Äther). F: 219°. Zerfließlich. Leicht löslich in Alkohol, unlöslich in Äther. — Jodid. Zerfließliche Nadeln. — Sulfat. F: 240°. Zerfließlich. Leicht löslich in Alkohol. — Chloraurat. Leichter löslich in Alkohol als in Wasser. — Chloroplatinat. Leicht löslich in kaltem Wasser. — Pikrat. F: 249°.

Triäthyl-[β-oxy-äthyl]-arsoniumhydroxyd $C_8H_{21}O_2As = HO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot As(C_2H_5)_3 \cdot OH$. *B.* Das Chlorid entsteht beim Erhitzen von Triäthylarsin mit Glykolchlorhydrin im geschlossenen Gefäß auf 120—125° (Chem. Werke Grenzach, D.R.P. 305772; *C.* **1918** II, 83; *Frdl.* **13**, 968). Das Bromid entsteht beim Erhitzen von Triäthyl-[β-brom-äthyl]-arsoniumbromid mit Wasser im geschlossenen Gefäß auf 180° (Chem. Werke Grenzach, D.R.P. 303032; *C.* **1918** I, 498; *Frdl.* **13**, 967). — Dicke Masse. Riecht nach Triäthylarsin. Reagiert stark alkalisch. Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Äther. — Chlorid. Sehr zerfließliche Nadeln (aus Amylalkohol + Äther). Sehr leicht löslich in Alkohol, unlöslich in Äther. — Bromid. Nadeln (aus Alkohol + Äther). — Pikrat. F: 152°.

2. Hydroxyarsine.

[Verbindungen vom Typus $R \cdot As^{III}H \cdot OH$ bezw. $R \cdot As^{V}H_2O$ bezw. $R \cdot As^{V}H_2(OH)_2$.]

1. Methylhydroxyarsin, Methylarsinoxyd $CH_5OAs = CH_3 \cdot AsH \cdot OH$ bezw. $CH_3 \cdot AsH_2O$.

Dimethylhydroxyarsin, Kakodylhydroxyd $C_2H_7OAs = (CH_3)_2As \cdot OH$ bezw. seine Salze $(CH_3)_2As \cdot Ac$. — Dimethylarsenchlorid, Kakodylchlorid $C_2H_6ClAs = (CH_3)_2As \cdot Cl$ *(S. 607)*. Bestimmung des Arsens in Kakodylchlorid durch Oxydation mit Ammoniumpersulfat zu Kakodylsäure: MAILLARD, *Bl.* [4] **25**, 192.

Trimethylarsinoxyd $C_3H_9OAs = (CH_3)_3AsO$ *(S. 608)*. — $(CH_3)_3AsO + H_6\left[As\frac{(CH_3)_3}{(Mo_2O_7)_3}—O—\frac{(CH_3)_3}{(Mo_2O_7)_3}As\right] + 5H_2O$[1]). *B.* Aus $(CH_3)_3AsO$ und MoO_3 in siedendem Wasser (ROSENHEIM, BILECKI, *B.* **46**, 556). Gelbliches, mikrokrystallinisches

[1]) Formel nach ROSENHEIM, Priv.-Mitt.

Pulver. — Guanidiniumsalz $(CN_3H_6)_3H_3\left[As\begin{smallmatrix}(CH_3)_3\\(Mo_2O_7)_2\end{smallmatrix}—O—\begin{smallmatrix}(CH_3)_3\\(Mo_2O_7)_2\end{smallmatrix}As\right]$. Mikroskopische Täfelchen.

2. Äthylhydroxyarsin, Äthylarsinoxyd $C_2H_7OAs = C_2H_5 \cdot AsH \cdot OH$ bezw. $C_2H_5 \cdot AsH_2O$.

Bis-[diäthylarsen]-oxyd, Äthylkakodyloxyd $C_8H_{20}OAs_2 = (C_2H_5)_2As \cdot O \cdot As(C_2H_5)_2$. Vgl. dazu KLASON, *B.* **47**, 2637; WIGREN, *A.* **437**, 285.

3. Arsinigsäuren.

[Verbindungen vom Typus $R \cdot As^{III}(OH)_2$ bezw. $R \cdot As^{V}H(OH)_3$ bezw. $R \cdot As^{V}H(:O) \cdot OH$.]

Methanarsinigsäure, Methylarsinigsäure $CH_5O_2As = CH_3 \cdot As(OH)_2$ bezw. $CH_3 \cdot AsH(:O) \cdot OH$.

Methylarsinigsäureanhydrid, Methylarsenmonoxyd, „Methylarsinoxyd" $CH_3OAs = CH_3 \cdot AsO$ *(S. 610)*. Beim Einleiten von HCl in die wäßr. Lösung von Methylarsenoxyd entsteht Methyldichlorarsin (UHLINGER, COOK, *C.* **1919** III, 597). — Mit 4-Oxy-3-amino-phenylarsinsäure entsteht bei Einw. von $Na_2S_2O_4$ bezw. $SnCl_2 + HCl$ 4-Oxy-3-amino-benzolarsenomethan (Höchster Farbw., D.R.P. 253226; *C.* **1912** II, 1995; *Frdl.* **11**, 1072).

Dimethylarsinigsäure, Kakodylsäure $C_2H_7O_2As = (CH_3)_2AsO \cdot OH$ *(S. 610)*. *B.* Durch Oxydation von Kakodylverbindungen mit $(NH_4)_2S_2O_8$ in schwefelsaurer Lösung (MAILLARD, *Bl.* [4] **25**, 195). — Elektrolytische Dissoziationskonstanten der Kakodylsäure als Säure (k_S) und als Base (k_b): k_S: $6{,}27 \times 10^{-7}$ (bei 25°) (DHAR, DATTA, *Z. El. Ch.* **19**, 407); k_S: ca. $7{,}5 \times 10^{-7}$; k_b: ca. $5{,}6 \times 10^{-13}$ (HOLMBERG, *Ph. Ch.* **70**, 153). Löslichkeit von CO_2 in Kaliumkakodylatlösungen: DH., D. Zerstäubungselektrizität der wäßr. Lösungen bei Gegenwart von HCl: C. CHRISTIANSEN, J. CHRISTIANSEN, *H.* **107**, 26. — Bei der elektrolytischen Oxydation an einer Platinanode in alkalischer Lösung entstehen Arsensäure, Methylarsinsäure und CO_2 (FICHTER, ELKIND, *B.* **49**, 247). Bei der elektrolytischen Reduktion an einer amalgamierten Zinkkathode in schwefelsaurer Lösung entsteht Kakodyl und eine geringe Menge Dimethylarsin (F., E.). — Einfluß auf das Pflanzenwachstum: BOROWIKOW, *Bio. Z.* **50**, 123. — Das Natriumsalz gibt, in 55%iger Schwefelsäure gelöst, mit KI einen weinroten Niederschlag; dabei tritt Kakodylgeruch auf (BRESSANIN, *G.* **42** I, 451). Zur Bestimmung des Arsengehaltes wird das Natriumsalz mit $KMnO_4$ und Schwefelsäure mineralisiert und die entstehende Arsensäure jodometrisch titriert (RUPP, *Ar.* **256**, 194; vgl. a. BR., *G.* **42** I, 451; *C.* **1911** II, 1965).

Verbindungen der Kakodylsäure mit Säuren, Basen und Salzen.

$NaC_2H_6O_2As + 3H_2O$. Prüfung: Deutsches Arzneibuch, 6. Ausgabe [Berlin 1926], S. 452. — $Y(C_2H_6O_2As)_3 + 9H_2O$. Weißes Krystallpulver. Sehr wenig löslich in siedendem, unlöslich in kaltem Wasser (WHITTEMORE, JAMES, *Am. Soc.* **35**, 130; *Chem. N.* **107**, 76). — $2La(C_2H_6O_2As)_3 + LaCl_3 + 18H_2O$. Krystalle (WH., J.). — $2Ce(C_2H_6O_2As)_3 + CeCl_3 + 18H_2O$. Faserige Krystalle (WH., J.). — $Pr(C_2H_6O_2As)_3 + 8H_2O$. Schwach grüne Krystalle. 100 g Wasser lösen bei 25° 8,43 g (WH., J.). — $Nd(C_2H_6O_2As)_3$. Asbestähnliche Krystalle (JAMES, HOBEN, ROBINSON, *Am. Soc.* **34**, 281). Unlöslich in Alkohol und Aceton, schwer löslich in kaltem, löslich in heißem Wasser. — $Nd(C_2H_6O_2As)_3 + 8H_2O$. Schwach amethystfarbene Krystalle. 100 g Wasser lösen bei 25° 5,13 g (WH., J.). Wird beim Erhitzen auf 100° wasserfrei. — $2Nd(C_2H_6O_2As)_3 + NdCl_3 + 18H_2O$. Schwach amethystfarbene, faserige Krystalle (WH., J.). — $Sm(C_2H_6O_2As)_3 + 8H_2O$. Krystalle. Sehr leicht löslich in heißem Wasser; 100 g Wasser von 25° lösen 1,6 g; unlöslich in Aceton und Äther (J., Ho., Ro., *Am. Soc.* **34**, 278; WH., J.). — $Tu(C_2H_6O_2As)_3 + 8H_2O$. Krystallines Pulver. Fast unlöslich in siedendem Wasser (WH., J.). — Molybdänsäure-kakodylsäure $H_3[As(CH_3)_2(OH)_2(Mo_2O_7)_2]$. *B.* Die wäßr. Lösung des Natriumsalzes entsteht beim Lösen von 4 Mol MoO_3 in der siedenden wäßrigen Lösung von 1 Mol Natriumkakodylat (ROSENHEIM, BILECKI, *B.* **46**, 554). — Salze der Molybdänsäure-kakodylsäure: $K_2H[As(CH_3)_2(OH)_2(Mo_2O_7)_2]$. Nadeln. Leitvermögen wäßr. Lösungen ohne und nach Zusatz von NaOH: R., B. — $BaH[As(CH_3)_2(OH)_2(Mo_2O_7)_2]$. Tafeln. Sehr wenig löslich (R., B.). — Guanidiniumsalz $(CH_6N_3)_2H[As(CH_3)_2(Mo_2O_7)_2(OH)_2]$. Tafeln (aus Wasser). Leitvermögen wäßr. Lösungen: R., B., *B.* **46**, 554; R., *Z. El. Ch.* **17**, 698.

4. Arsinsäuren.

[Verbindungen vom Typus R·As(OH)$_4$ bezw. R·As(:O)(OH)$_2$.]

1. Monoarsinsäure $C_nH_{2n+3}O_3As$.

Methanarsinsäure, Methylarsinsäure CH_5O_3As = $CH_3 \cdot AsO(OH)_2$ *(S. 613)*. *B.* In geringer Menge durch elektrolytische Oxydation der Kakodylsäure in alkal. Lösung an einer Platinanode (FICHTER, ELKIND, *B.* **49**, 247). Das Dinatriumsalz entsteht durch Behandeln von Natriumarsenit mit Dimethylsulfat bei 85° (UHLINGER, COOK, *C.* **1919** III, 597). — *Darst.* Zu einer kalten Lösung von 99 g As_2O_3 in 250 cm³ Natronlauge (etwas stärker als 3 n) gibt man 50 cm³ Methanol und 145 g Methyljodid und schüttelt mindestens 24 Stdn. unter zeitweiligem Kühlen; den entstandenen Niederschlag löst man in möglichst wenig siedendem Wasser und fällt durch allmählichen Zusatz des dreifachen Volumens an 90%igem Alkohol; Reinigung des Produktes durch Versetzen mit Barytwasser, Behandeln mit CO_2 und nochmaliges Fällen mit Alkohol; Ausbeute an reinem Dinatriumsalz mindestens 95% (FAVREL, *C.* **1913** II, 576). — Liefert bei der elektrolytischen Oxydation an einer Platinanode in alkal. Lösung Arsensäure und CO_2 (FI., E.). Das Dinatriumsalz gibt mit 4-Oxy-3-amino-phenyl-arsinsäure unter Einw. von alkal. $Na_2S_2O_4$-Lösung 4-Oxy-3-amino-benzolarsenomethan (Höchster Farbw., D.R.P. 253226; *C.* **1912** II, 1995; *Frdl.* **11**, 1072). — $Na_2CH_3O_3As$ („Arrhenal"). Enthält $6H_2O$ (FAVREL, *C.* **1913** II, 576). Steigert die therapeutische Wirkung des Chinins (GAUTIER, *C. r.* **164**, 591). Bestimmung: BRESSANIN, *G.* **42** I, 452. — Guanidinium-molybdänsäure-monomethylarsinate. $(CH_6N_3)_2\left[As^{CH_3}_{(Mo_2O_7)_3}\right] + 11H_2O$. *B.* Aus Natriummethylarsinat, MoO_3 und Guanidiniumchlorid in wäßr. Lösung (ROSENHEIM, BILECKI, *B.* **46**, 549; *Z. El. Ch.* **17**, 698). Tafeln (aus Wasser). Schwer löslich in Wasser. Leitfähigkeit wäßr. Lösungen bei verschiedenen NaOH-Zusätzen: RO., BI. — $(CH_6N_3)_8H_2\left[As^{CH_3}_{(Mo_2O_7)_4}—Mo_2O_7—{}^{CH_3}_{(Mo_2O_7)_4}As\right] + 8H_2O$. *B.* Aus Natriummethylarsinat, MoO_3 und Guanidin in schwach alkalischem Medium (RO., BI.). Nadeln (aus Wasser). Leicht löslich in Wasser. Leitvermögen wäßr. Lösungen: RO., BI.

Methylarsenik $C_4H_{12}As_4$ = $(CH_3As)_4$ *(S. 614)*. Zur Konstitution vgl. BERTHEIM, *B.* **47**, 273.

2. Monoarsinsäuren $C_nH_{2n+1}O_3As$.

1. Hepten-(1)-arsinsäure-(1) $C_7H_{15}O_3As$ = $CH_3 \cdot [CH_2]_4 \cdot CH = CH \cdot AsO(OH)_2$.

2-Chlor-hepten-(1)-arsinsäure-(1) $C_7H_{14}O_3ClAs$ = $CH_3 \cdot [CH_2]_4 \cdot CCl:CH \cdot AsO(OH)_2$. *B.* Man stellt durch Umsetzung von Heptin-(1) mit $AsCl_3$ bei 100° und Behandlung des entstandenen Reaktionsproduktes mit Wasser [β-Chlor-α-heptenyl]-arsenoxyd dar und oxydiert dieses mit H_2O_2 (BAYER & Co., D.R.P. 296915; *C.* **1917** I, 715; *Frdl.* **13**, 963). — Nadeln (aus Wasser). F: 115°. — Mononatriumsalz. Blättchen (aus Alkohol). Leicht löslich in Wasser.

2. Octen-(1)-arsinsäure-(1) $C_8H_{17}O_3As$ = $CH_3 \cdot [CH_2]_5 \cdot CH = CH \cdot AsO(OH)_2$.

2-Brom-octen-(1)-arsinsäure-(1) $C_8H_{16}O_3BrAs$ = $CH_3 \cdot [CH_2]_5 \cdot CBr:CH \cdot AsO(OH)_2$. *B.* Analog der 2-Chlor-hepten-(1)-arsinsäure-(1) (BAYER & Co., D.R.P. 296915; *C.* **1917** I, 715; *Frdl.* **13**, 963). — Nadeln (aus Wasser). F: 129—130°.

5. Arsenanaloga der Hydrazine.

(Verbindungen vom Typus R·AsH·AsH$_2$.)

1. Arsenanalogon des Methylhydrazins CH_6As_2 = $CH_3 \cdot AsH \cdot AsH_2$.

Bis-dimethylarsen, Kakodyl $C_4H_{12}As_2$ = $(CH_3)_2As \cdot As(CH_3)_2$ *(S. 615)*. *B.* Bei der elektrolytischen Reduktion von Kakodylsäure in schwefelsaurer Lösung an einer amalgamierten Zinkkathode (FICHTER, ELKIND, *B.* **49**, 246).

2. **Arsenanalogon des Äthylhydrazins** $C_2H_8As_2 = C_2H_5 \cdot AsH \cdot AsH_2$.

Bis-diäthylarsen $C_8H_{20}As_2 = (C_2H_5)_2As \cdot As(C_2H_5)_2$.

Verbindung $C_4H_{10}O_2Cl_3AsHg_2 = (C_2H_5)_2AsCl_3 + 2HgO$(?) *(S. 616)*. Vgl. dazu KLASON, *B.* **47**, 2638; WIGREN, *A.* **437**, 285.

XVI. C-Antimon-Verbindungen.

Stibinomethan, Methylstibin $CH_5Sb = CH_3 \cdot SbH_2$.

Trimethylstibin $C_3H_9Sb = (CH_3)_3Sb$ *(S. 617)*. D_4^{15}: 1,52; n_D^{15}: 1,48 (PASCAL, *C. r.* **156**, 1905).

Tetramethylstiboniumhydroxyd $C_4H_{13}OSb = (CH_3)_4Sb \cdot OH$ *(S. 617)*. Pharmakologisches Verhalten der Salze: BRUNNER, *Ar. Pth.* **68**, 194, 203.

XVII. C-Wismut-Verbindungen.

Trimethylbismutin, Wismuttrimethyl $C_3H_9Bi = (CH_3)_3Bi$ *(S. 622)*. *B.* Durch Eintragen von Aluminiumcarbid in eine Lösung von $BiCl_3$ in 20%iger Salzsäure im CO_2-Strom (HILPERT, DITMAR, *B.* **46**, 3741). Aus wasserfreiem $BiCl_3$ und Methylmagnesiumjodid in Äther im Wasserstoffstrom (SCHAEFER, HEIN, *Z. anorg. Ch.* **100**, 297). — Zersetzt sich an der Luft sofort. Kp: 110° (HI., D.), 106,5° (SCH., HEIN). D_4^{15}: 2,30; n_D^{15}: 1,56 (PASCAL, *C. r.* **156**, 1905). Lichtabsorption in alkoh. Lösung: SCH., HEIN.

Äthylwismutdibromid $C_2H_5Br_2Bi = C_2H_5 \cdot BiBr_2$. *B.* Aus wasserfreiem $BiBr_3$ und Äthylmagnesiumbromid in Äther (GRÜTTNER, WIERNIK, *B.* **48**, 1485; WIERNIK, GRÜTTNER, GRÜTTNER, D. R. P. 313876; *C.* **1919** IV, 738; *Frdl.* **13**, 966). — Gibt mit Pentamethylenbis-magnesiumbromid Äthyl-cyclopentamethylen-wismut (Syst. No. 4720).

XVIII. C-Silicium-Verbindungen.

1. Abkömmlinge des Monosilans SiH_4, Verbindungen, die vom Typus $R \cdot SiH_3$ ableitbar sind.

Monosilan-Derivate der Kohlenwasserstoffe.

1. Methylmonosilan $CH_6Si = CH_3 \cdot SiH_3$. *B.* Aus Chlormonosilan und Zinkdimethyl-Dampf (STOCK, SOMIESKI, *B.* **52**, 706). — Gas; erstarrt bei tiefer Temperatur krystallinisch. F: —156,5° (ST., S.). Kp_{760}: —57°; Dampfdruck zwischen —130,5° (4 mm) und dem Siedepunkt: ST., S.; WINTGEN, *B.* **52**, 728. D^{-57}: 0,62 (ST., S.). Unlöslich in Wasser (ST., S.). — Zersetzt sich nicht merklich bei langem Aufbewahren (ST., S.). Wird erst bei starkem Erwärmen unter Bildung von Wasserstoff, SiH_4, CH_4 und anderen Produkten zersetzt (ST., S.). Entzündet sich in Berührung mit Luft oder Sauerstoff nicht, explodiert aber beim Schütteln mit Sauerstoff über Quecksilber (ST., S.). Methylmonosilan gibt mit HCl in Gegenwart von $AlCl_3$ bei 100° Methylchlormonosilan und Methyldichlormonosilan (ST., S.). Zersetzt sich mit Alkalilauge unter Entstehung des dreifachen Volumens Wasserstoff und einer Lösung, die vielleicht das Alkalisalz der Verbindung $CH_3 \cdot SiO \cdot OH$ oder eines Polymeren dieser Verbindung enthält (ST., S.).

Dimethylmonosilan $C_2H_8Si = (CH_3)_2SiH_2$. *B.* Durch Einw. von Zinkdimethyl-Dampf auf Methylchlormonosilan oder Dichlormonosilan (STOCK, SOMIESKI, *B.* **52**, 710, 720). — Süßlich riechendes Gas. F: —149,9° (ST., S.). Kp_{760}: —20°; Dampfdruck zwischen —122,7° (0,5 mm) und dem Siedepunkt: ST., S.; WINTGEN, *B.* **52**, 728. D^{-80}: 0,68 (ST., S.). — Ist gegen überhitzten Wasserdampf beständig (ST., S.). Einwirkung von Alkalien: ST., S.

Tetramethylmonosilan, Siliciumtetramethyl $C_4H_{12}Si = (CH_3)_4Si$ *(S. 625)*. *B.* Aus $CH_3 \cdot MgBr$ und $SiCl_4$ in Äther (BYGDÉN, *B.* **44**, 2642, 2651; *Ph. Ch.* **90**, 246). — Nach Petroleum riechende Flüssigkeit. $Kp_{761,4}$: 26—27° (korr.). D^0: 0,6674; D_4^{15}: 0,6510; $D_4^{18,7}$: 0,6480. $n_\alpha^{18,7}$: 1,3569; $n_D^{18,7}$: 1,3591; $n_\beta^{18,7}$: 1,3645; $n_\gamma^{18,7}$: 1,3689. Unlöslich in konz. Schwefelsäure. — Entzündet sich leicht an der Luft. Der Dampf explodiert im Gemisch mit Luft beim Erhitzen. Wird durch konz. Salpetersäure erst bei hoher Temperatur oxydiert. Chlor wirkt schon in der Kälte, Brom erst in der Wärme ein. Ist gegen konz. Schwefelsäure und Alkalien beständig.

2. Äthylmonosilan $C_2H_8Si = C_2H_5 \cdot SiH_3$.

Trimethyläthylmonosilan $C_5H_{14}Si = (CH_3)_3Si \cdot C_2H_5$. *B.* Aus Äthyltrichlormonosilan und $CH_3 \cdot MgBr$ in Äther (BYGDÉN, *B.* **44**, 2643, 2651; *Ph. Ch.* **90**, 246). — $Kp_{756,4}$: 62,6° bis 63,4° (korr.). D^0: 0,7042; D_4^{15}: 0,6901; $D_4^{20,3}$: 0,6837. $n_\alpha^{20,3}$: 1,3805; $n_D^{20,3}$: 1,3828; $n_\beta^{20,3}$: 1,3883; $n_\gamma^{20,3}$: 1,3929.

Dimethyldiäthylmonosilan $C_6H_{16}Si = (CH_3)_2Si(C_2H_5)_2$. *B.* Aus Diäthyldichlormonosilan und $CH_3 \cdot MgI$ in Äther (BYGDÉN, *B.* **44**, 2645, 2651; *Ph. Ch.* **90**, 246). — $Kp_{759,8}$: 95,5—96,0° (korr.). D^0: 0,7344; D_4^{15}: 0,7214; $D_4^{24,8}$: 0,7130. $n_\alpha^{24,8}$: 1,3959; $n_D^{24,8}$: 1,3982 [1]); $n_\beta^{24,8}$: 1,4038; $n_\gamma^{24,8}$: 1,4086.

---

[1]) Da hier im Original offenbar ein Druckfehler vorliegt, wurde dieser Wert aus der im Original zu 39,40 angegebenen Molekular-Refraktion errechnet.

Tetraäthylmonosilan, Siliciumtetraäthyl $C_8H_{20}Si = (C_2H_5)_4Si$ *(S. 625)*. *B.* Aus $C_2H_5 \cdot MgBr$ und $SiCl_4$ in Äther (BYGDÉN, *B.* **44**, 2650; *Ph. Ch.* **90**, 246). — $Kp_{758,5}$: 152,8° bis 153,2° (korr.); D_0^0: 0,7802; D_4^{15}: 0,7694; $D_4^{25,1}$: 0,7620; $n_\alpha^{25,1}$: 1,4223; $n_D^{25,1}$: 1,4246; $n_\beta^{25,1}$: 1,4305; $n_\gamma^{25,1}$: 1,4354 (B.). Absorption von Röntgenstrahlen: AURÉN, *C.* **1917** II, 519.

3. Propylmonosilan $C_3H_{10}Si = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot SiH_3$.

Trimethylpropylmonosilan $C_6H_{16}Si = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot Si(CH_3)_3$. *B.* Aus Propyltrichlormonosilan und $CH_3 \cdot MgBr$ in Äther (BYGDÉN, *B.* **44**, 2644, 2651; *Ph. Ch.* **90**, 246). — $Kp_{759,8}$: 89,3—89,6° (korr.). D_4^{15}: 0,7063; $D_4^{25,0}$: 0,6973. $n_\alpha^{25,0}$: 1,3885; $n_D^{25,0}$: 1,3908; $n_\beta^{25,0}$: 1,3964; $n_\gamma^{25,0}$: 1,4010.

Dimethyläthylpropylmonosilan $C_7H_{18}Si = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot Si(CH_3)_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Aus Äthylpropyldichlormonosilan und $CH_3 \cdot MgBr$ in Äther (BYGDÉN, *B.* **44**, 2648, 2651; *Ph. Ch.* **90**, 246). — $Kp_{759,4}$: 120—122° (korr.). D_4^{15}: 0,7347; $D_4^{25,2}$: 0,7259. $n_\alpha^{25,2}$: 1,4039; $n_D^{25,2}$: 1,4062; $n_\beta^{25,2}$: 1,4120; $n_\gamma^{25,2}$: 1,4167.

Triäthylpropylmonosilan $C_9H_{22}Si = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot Si(C_2H_5)_3$. *B.* Aus Propyltrichlormonosilan und $C_2H_5 \cdot MgBr$ in Äther (BYGDÉN, *B.* **45**, 708; *Ph. Ch.* **90**, 246). — $Kp_{761,4}$: 172,8—173,2° (korr.). D_4^{15}: 0,775; $D_4^{25,3}$: 0,7682. $n_\alpha^{25,3}$: 1,4264; $n_D^{25,3}$: 1,4289; $n_\beta^{25,3}$: 1,4347; $n_\gamma^{25,3}$: 1,4396.

Dimethyldipropylmonosilan $C_8H_{20}Si = (CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2)_2Si(CH_3)_2$. Zur Bildung aus Dipropyldichlormonosilan und $CH_3 \cdot MgBr$ vgl. BYGDÉN, *B.* **44**, 2650.

4. Monosilane $C_4H_{12}Si$.

1. ***Butylmonosilan*** $C_4H_{12}Si = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot SiH_3$.

Trimethylbutylmonosilan $C_7H_{18}Si = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot Si(CH_3)_3$. *B.* Aus Butyltrichlormonosilan und $CH_3 \cdot MgBr$ in Äther (BYGDÉN, *B.* **44**, 2646, 2651; *Ph. Ch.* **90**, 246). — $Kp_{758,9}$: 115,0—115,2° (korr.). D_4^{15}: 0,7227; $D_4^{24,8}$: 0,7141. $n_\alpha^{24,8}$: 1,3979; $n_D^{24,8}$: 1,4004; $n_\beta^{24,8}$: 1,4059; $n_\gamma^{24,8}$: 1,4107.

Triäthylbutylmonosilan $C_{10}H_{24}Si = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot Si(C_2H_5)_3$. *B.* Aus Butyltrichlormonosilan und $C_2H_5 \cdot MgBr$ in Äther (BYGDÉN, *B.* **45**, 708; *Ph. Ch.* **90**, 246). — $Kp_{762,2}$: 190,6—191,6° (korr.). D_4^{15}: 0,782; $D_4^{25,4}$: 0,7742. $n_\alpha^{25,4}$: 1,4298; $n_D^{25,4}$: 1,4322; $n_\beta^{25,4}$: 1,4381; $n_\gamma^{25,4}$: 1,4430.

2. ***Isobutylmonosilan*** $C_4H_{12}Si = (CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot SiH_3$.

Trimethylisobutylmonosilan $C_7H_{18}Si = (CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot Si(CH_3)_3$. Wurde nicht ganz rein erhalten. — *B.* Aus Isobutyltrichlormonosilan und $CH_3 \cdot MgBr$ in Äther (BYGDÉN, *B.* **44**, 2647). — Flüssigkeit. $Kp_{758,0}$: 107,9—108,2°.

Dimethyläthylisobutylmonosilan $C_8H_{20}Si = (CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot Si(CH_3)_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Aus Äthylisobutyldichlormonosilan und $CH_3 \cdot MgBr$ in Äther (BYGDÉN, *B.* **44**, 2650, 2651; *Ph. Ch.* **90**, 246). — Flüssigkeit. Kp_{760}: 137,0—139,0° (korr.). D_4^{15}: 0,7463; $D_4^{25,4}$: 0,7377. $n_\alpha^{25,4}$: 1,4106; $n_D^{25,4}$: 1,4130; $n_\beta^{25,4}$: 1,4187; $n_\gamma^{25,4}$: 1,4235.

Triäthylisobutylmonosilan $C_{10}H_{24}Si = (CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot Si(C_2H_5)_3$. *B.* Aus Isobutyltrichlormonosilan und $C_2H_5 \cdot MgBr$ in Äther (BYGDÉN, *B.* **45**, 708; *Ph. Ch.* **90**, 246). — $Kp_{762,0}$: 187,0—187,2° (korr.). D_4^{15}: 0,784; $D_4^{25,5}$: 0,7758. $n_\alpha^{25,5}$: 1,4309; $n_D^{25,5}$: 1,4333; $n_\beta^{25,5}$: 1,4393; $n_\gamma^{25,5}$: 1,4442.

5. Isoamylmonosilan $C_5H_{14}Si = C_5H_{11} \cdot SiH_3$.

Trimethylisoamylmonosilan $C_8H_{20}Si = C_5H_{11} \cdot Si(CH_3)_3$. *B.* Aus Isoamyltrichlormonosilan und $CH_3 \cdot MgBr$ (BYGDÉN, *B.* **44**, 2648, 2651; *Ph. Ch.* **90**, 246). — $Kp_{759,4}$: 131° bis 132° (korr.). D_4^{15}: 0,7322; $D_4^{24,9}$: 0,7240. $n_\alpha^{24,9}$: 1,4034; $n_D^{24,9}$: 1,4057; $n_\beta^{24,9}$: 1,4113; $n_\gamma^{24,9}$: 1,4161.

Triäthylisoamylmonosilan $C_{11}H_{26}Si = C_5H_{11} \cdot Si(C_2H_5)_3$. *B.* Aus Isoamyltrichlormonosilan und $C_2H_5 \cdot MgBr$ in Äther (BYGDÉN, *B.* **45**, 708; *Ph. Ch.* **90**, 246). — $Kp_{757,2}$: 204,6—205,6° (korr.). D_4^{15}: 0,785; $D_4^{25,7}$: 0,7766. $n_\alpha^{25,7}$: 1,4312; $n_D^{25,7}$: 1,4336; $n_\beta^{25,7}$: 1,4395; $n_\gamma^{25,7}$: 1,4444.

2. Abkömmlinge des Monosilanols $SiH_3 \cdot OH$, Verbindungen, die vom Typus $R \cdot SiH_2 \cdot OH$ ableitbar sind.

Monosilanol-Derivate der Kohlenwasserstoffe.

1. Methylmonosilanol $CH_6OSi = CH_3 \cdot SiH_2 \cdot OH$.

Chlor-methyl-monosilan, Methylchlormonosilan $CH_5ClSi = CH_3 \cdot SiH_2Cl$. *B.* Entsteht in ziemlich geringer Ausbeute aus Methylmonosilan und HCl in Gegenwart von $AlCl_3$ bei 100° (STOCK, SOMIESKI, *B.* **52**, 708). — Farbloses Gas. F: —134,1° bis —134,8°. Dampfdruck zwischen —105° (0,5 mm) und 0° (543 mm): ST., S. D^{-80}: 0,935. — Wird durch kleinste Mengen Wasser zersetzt. Gibt mit Zinkdimethyl-Dampf Dimethylmonosilan.

2. Äthylmonosilanol $C_2H_8OSi = C_2H_5 \cdot SiH_2 \cdot OH$.

Triäthylmonosilanol $C_6H_{16}OSi = (C_2H_5)_3Si \cdot OH$ *(S. 627)*. *B.* Durch Erhitzen von 1-[α-Oxy-äthyl]-4-triäthylmonosilyl-benzol $(C_2H_5)_3Si \cdot C_6H_4 \cdot CH(OH) \cdot CH_3$ mit rauchender Salzsäure im Rohr auf 90° (GRÜTTNER, CAUER, *B.* **51**, 1288). — $Kp_{16,5}$: 70,5°. D_4^{20}: 0,8647. $n_\alpha^{16,5}$: 1,4339; $n_D^{16,5}$: 1,4364; $n_\beta^{16,5}$: 1,4423; $n_\gamma^{16,5}$: 1,4468.

Brom-triäthyl-monosilan, Triäthylbrommonosilan, Triäthylsiliciumbromid $C_6H_{15}BrSi = (C_2H_5)_3SiBr$ *(S. 627)*. *B.* Durch Einw. von Brom auf 1.4-Bis-triäthylmonosilyl-benzol $(C_2H_5)_3Si \cdot C_6H_4 \cdot Si(C_2H_5)_3$ in Gegenwart von Eisenspänen unter Kühlung bei möglichst geringer Belichtung (GRÜTTNER, CAUER, *B.* **51**, 1289). — Kp_{24}: 66,5°. D_4^{20}: 1,1766. $n_\alpha^{15,7}$: 1,4640; $n_D^{15,7}$: 1,4670; $n_\beta^{15,7}$: 1,4745; $n_\gamma^{15,7}$: 1,4807. — Spaltet an feuchter Luft HBr ab. Wird durch kaltes Wasser sofort zersetzt.

3. Abkömmlinge des Monosilandiols $SiH_2(OH)_2$, Verbindungen, die vom Typus $R \cdot SiH(OH)_2$ ableitbar sind.

1. Methylmonosilandiol $CH_6O_2Si = CH_3 \cdot SiH(OH)_2$.

Dichlor-methyl-monosilan, Methyldichlormonosilan $CH_4Cl_2Si = CH_3 \cdot SiHCl_2$. *B.* Aus Methylmonosilan und HCl in Gegenwart von $AlCl_3$ bei 100°, neben anderen Produkten (STOCK, SOMIESKI, *B.* **52**, 713). — F: ca. —93°. Siedepunkte zwischen 0,5 mm (—79,5°) und 250 mm Druck (+15,0°): ST., S. D^0: ca. 0,93.

2. Propylmonosilandiol $C_3H_{10}O_2Si = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot SiH(OH)_2$.

Dichlor-äthyl-propyl-monosilan, Äthylpropyldichlormonosilan, Äthyl-propyl-siliciumdichlorid $C_5H_{12}Cl_2Si = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot SiCl_2 \cdot C_2H_5$. Wurde nicht ganz rein erhalten. — *B.* Aus Propylsiliciumtrichlorid und $C_2H_5 \cdot MgBr$ (BYGDÉN, *B.* **44**, 2647; *Ph. Ch.* **90**, 250). — An feuchter Luft rauchende Flüssigkeit. Kp_{757}: ca. 152—154°. D_4^{15}: 1,048; $D_4^{19,9}$: 1,043. $n_\alpha^{19,9}$: 1,4334; $n_D^{19,9}$: 1,4359; $n_\beta^{19,9}$: 1,4419; $n_\gamma^{19,9}$: 1,4470. — Wird durch Wasser zersetzt.

3. Isobutylmonosilandiol $C_4H_{12}O_2Si = (CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot SiH(OH)_2$.

Dichlor-äthyl-isobutyl-monosilan, Äthylisobutyldichlormonosilan, Äthylisobutylsiliciumdichlorid $C_6H_{14}Cl_2Si = (CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot SiCl_2 \cdot C_2H_5$. Wurde nicht rein erhalten. — *B.* Entsteht aus Isobutylsiliciumtrichlorid und $C_2H_5 \cdot MgBr$ in Äther und wahrscheinlich auch aus Isobutylmagnesiumbromid und Äthylsiliciumtrichlorid in Äther (BYGDÉN, *B.* **44**, 2649; *Ph. Ch.* **90**, 250). — Kp_{758}: 168—170°. D_4^{15}: 1,028; $D_4^{20,0}$: 1,024. $n_\alpha^{20,0}$: 1,4379; $n_D^{20,0}$: 1,4404; $n_\beta^{20,0}$: 1,4465; $n_\gamma^{20,0}$: 1,4516.

4. Abkömmlinge der Monosilansäure HSiO·OH, Verbindungen vom Typus R·SiO·OH bezw. R·Si(OH)$_3$.

Die freien aliphatischen Monosilansäuren sind keine einheitlichen Verbindungen (MEADS, KIPPING, *Soc.* **105**, 679; **107**, 466).

1. Äthylmonosilansäure $C_2H_6O_2Si = C_2H_5 \cdot SiO_2H$.

Trichlor-äthyl-monosilan, Äthyltrichlormonosilan, Äthylsiliciumtrichlorid $C_2H_5Cl_3Si = C_2H_5 \cdot SiCl_3$ *(S. 630)*. Kp_{766}: 99,5—100,5°; $D_4^{19,8}$: 1,238; $n_\alpha^{19,8}$: 1,4233; $n_D^{19,8}$: 1,4257; $n_\beta^{19,8}$: 1,4317; $n_\gamma^{19,8}$: 1,4367 (BYGDÉN, *Ph. Ch.* **90**, 250). Magnetische Susceptibilität: PASCAL, *C. r.* **152**, 863; *Bl.* [4] **11**, 201.

2. Propylmonosilansäure $C_3H_8O_2Si = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot SiO_2H$.

Trichlor-propyl-monosilan, Propyltrichlormonosilan, Propylsiliciumtrichlorid $C_3H_7Cl_3Si = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot SiCl_3$ *(S. 630)*. Kp_{750}: 124,5—125°; $D_4^{20,3}$: 1,196; $n_\alpha^{20,3}$: 1,4288; $n_D^{20,3}$: 1,4312; $n_\beta^{20,3}$: 1,4371; $n_\gamma^{20,3}$: 1,4421 (BYGDÉN, *Ph. Ch.* **90**, 250). Zersetzung des Dampfes durch kaltes Wasser: MEADS, KIPPING, *Soc.* **107**, 466.

3. Monosilansäuren $C_4H_{10}O_2Si$.

1. ***Butylmonosilansäure*** $C_4H_{10}O_2Si = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot SiO_2H$.

Trichlor-butyl-monosilan, Butyltrichlormonosilan, Butylsiliciumtrichlorid $C_4H_9Cl_3Si = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot SiCl_3$. Wurde nicht ganz rein erhalten. — *B.* Aus Butylmagnesiumbromid und $SiCl_4$ in Äther (BYGDÉN, *B.* **44**, 2646; *Ph. Ch.* **90**, 250). — An feuchter Luft rauchende Flüssigkeit. Kp_{754}: 148,0—149,0°. D_4^{15}: 1,169; $D_4^{20,2}$: 1,161. $n_\alpha^{20,2}$: 1,4338; $n_D^{20,2}$: 1,4363; $n_\beta^{20,2}$: 1,4423; $n_\gamma^{20,2}$: 1,4472. — Einw. von Wasser: B.

2. ***Isobutylmonosilansäure*** $C_4H_{10}O_2Si = (CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot SiO_2H$.

Trichlor-isobutyl-monosilan, Isobutyltrichlormonosilan, Isobutylsiliciumtrichlorid $C_4H_9Cl_3Si = (CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot SiCl_3$. Wurde nicht rein erhalten. — *B.* Aus Isobutylmagnesiumbromid und $SiCl_4$ in Äther (BYGDÉN, *B.* **44**, 2647). — An feuchter Luft rauchende Flüssigkeit. Kp: 138—143°. D_4^{15}: 1,161. — Zersetzung durch Wasser: B.

4. Isoamylmonosilansäure $C_5H_{12}O_2Si = C_5H_{11} \cdot SiO_2H$.

Trichlor-isoamyl-monosilan, Isoamyltrichlormonosilan, Isoamylsiliciumtrichlorid $C_5H_{11}Cl_3Si = C_5H_{11} \cdot SiCl_3$ *(S. 630)*. Kp_{17}: 56,0° (BYGDÉN, *B.* **44**, 2648).

5. Abkömmling des Disilans H$_3$Si·SiH$_3$, Verbindung, die vom Typus R·SiH$_2$·SiH$_3$ ableitbar ist.

Hexamethyldisilan $C_6H_{18}Si_2 = (CH_3)_3Si \cdot Si(CH_3)_3$. *B.* Entsteht in geringer Menge aus Si_2Cl_6 und $CH_3 \cdot MgBr$ in Äther (BYGDÉN, *B.* **45**, 709; MARTIN, *B.* **46**, 3294). — F: 11,5—12,5° (M.), 12,5—14° (B.). $Kp_{756,9}$: 112—114° (korr.) (B.). $D_4^{24,4}$: 0,7230; $n_\alpha^{24,4}$: 1,4177; $n_D^{24,4}$: 1,4207; $n_\beta^{24,4}$: 1,4283; $n_\gamma^{24,4}$: 1,4347 (B., *Ph. Ch.* **90**, 246). — Verbrennt als Flüssigkeit ziemlich ruhig mit helleuchtender Flamme, in Dampfform explosionsartig. Wird durch heiße konzentrierte Schwefelsäure unter Bildung von Kieselsäure zersetzt (M.).

XIX. C-Zinn-Verbindungen.

1. Verbindung, die vom Typus $R \cdot Sn^{II}H$ ableitbar ist.

Zinndiäthyl, Diäthylzinn $C_4H_{10}Sn = (C_2H_5)_2Sn$ *(S. 631)*. Konnte nach den Angaben von FRANKLAND (*A.* **85**, 338) nicht wieder erhalten werden (PFEIFFER, *B.* **44**, 1270). — *B.* Man erhitzt Diäthylzinndichlorid mit 4%igem Natriumamalgam in Äther 1 Tag auf dem Wasserbad unter Durchleiten von trocknem Wasserstoff (PF., *B.* **44**, 1271). Man erhitzt eine äther. Lösung von $C_2H_5 \cdot MgBr$ mit $SnCl_2$ in Wasserstoffatmosphäre 1 Stde. auf dem Wasserbad (PF.). — Gelbliche, ölige, fast geruchlose Flüssigkeit. Löslich in Benzol und Ligroin. — {Zerfällt beim Destillieren ... (F.)}; vgl. dazu PF.). Reduziert $AgNO_3$ zu metallischem Silber. Beim Erhitzen mit Äthyljodid auf 140° im Rohr entsteht Triäthylzinnjodid.

2. Verbindungen, die vom Typus $R \cdot Sn^{IV}H_3$ ableitbar sind, Stannane.

A. Verbindungen, die einmal die Gruppe SnH_3 enthalten.

1. **Methylstannan** $CH_6Sn = CH_3 \cdot SnH_3$.

Tetramethylstannan, Zinntetramethyl $C_4H_{12}Sn = (CH_3)_4Sn$ *(S. 631)*. Magnetische Susceptibilität: PASCAL, *C. r.* **156**, 324.

2. **Äthylstannan** $C_2H_8Sn = C_2H_5 . SnH_3$.

Tetraäthylstannan, Zinntetraäthyl $C_8H_{20}Sn = (C_2H_5)_4Sn$ *(S. 632)*. *B.* {Bei der Destillation von Zinndiäthyl (FRANKLAND, *A.* **85**, 340)}; vgl. dazu PFEIFFER, *B.* **44**, 1272). Entsteht aus Bis-carbäthoxymethyl-zinndijodid (S. 589) und $C_2H_5 \cdot MgBr$ in Äther (EMMERT, ELLER, *B.* **44**, 2331). — F: —112°; Kp_{13}: 78°; $D_4^{19,7}$: 1,1988; $n_\alpha^{19,7}$: 1,4690; $n_D^{19,7}$: 1,4724; $n_\beta^{19,7}$: 1,4810; $n_\gamma^{19,7}$: 1,4883 (GRÜTTNER, KRAUSE, *B.* **50**, 1803). Magnetische Susceptibilität: PASCAL, *C. r.* **156**, 324.

3. **Propylstannan** $C_3H_{10}Sn = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot SnH_3$.

Triäthylpropylstannan, Zinntriäthylpropyl $C_9H_{22}Sn = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot Sn(C_2H_5)_3$ *(S. 632)*. *B.* Aus Triäthylzinnbromid oder -fluorid und Propylmagnesiumhalogenid in Äther (GRÜTTNER, KRAUSE, *B.* **50**, 1802; KR., *B.* **51**, 1455). — Kp_{13}: 82° (GR., KR.). $D_4^{16,6}$: 1,1710 (KR.); $D_4^{20,6}$: 1,168 (GR., KR.; vgl. auch KR., *B.* **51**, 1456 Anm. 1). $n_\alpha^{17,5}$: 1,4707; $n_D^{17,5}$: 1,4741; $n_\beta^{17,5}$: 1,4825; $n_\gamma^{17,5}$: 1,4897 (KR.); $n_\alpha^{20,6}$: 1,4694; $n_D^{20,6}$: 1,4727; $n_\beta^{20,6}$: 1,4811; $n_\gamma^{20,6}$: 1,4882 (GR., KR.).

Äthyltripropylstannan, Zinnäthyltripropyl $C_{11}H_{26}Sn = (CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2)_3Sn \cdot C_2H_5$. $Kp_{23,5}$: 117,5°. $D_4^{21,5}$: 1,1225. $n_\alpha^{21,8}$: 1,4705; $n_D^{21,8}$: 1,4737; $n_\beta^{21,8}$: 1,4820; $n_\gamma^{21,8}$: 1,4889 (GRÜTTNER, KRAUSE, *B.* **50**, 1805).

Tetrapropylstannan, Zinntetrapropyl $C_{12}H_{28}Sn = (CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2)_4Sn$ *(S. 632)*. *B.* Aus SnI_4 und Propylmagnesiumjodid in siedendem Äther (PFEIFFER, *Z. anorg. Ch.* **68**,

121). — Schwach riechende Flüssigkeit. Kp: 228° (Pf.); Kp_{13}: 116° (Grüttner, Krause, *B.* **50**, 1803). $D_4^{20,2}$: 1,1065; $n_\alpha^{20,2}$: 1,4713; $n_D^{20,2}$: 1,4745; $n_\beta^{20,2}$: 1,4826; $n_\gamma^{20,2}$: 1,4894; Brechungsindices bei 50,8°: Gr., Kr.

4. Isobutylstannan $C_4H_{12}Sn = (CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot SnH_3$.

Triäthylisobutylstannan, Zinntriäthylisobutyl $C_{10}H_{24}Sn = (CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot Sn(C_2H_5)_3$. *B.* Aus Triäthylzinnbromid und Isobutylmagnesiumhalogenid in siedendem Äther (Grüttner, Krause, *B.* **50**, 1804). — Kp_{17}: 96,5°. $D_4^{20,3}$: 1,1390. $n_\alpha^{20,3}$: 1,4698; $n_D^{20,3}$: 1,4730; $n_\beta^{20,3}$: 1,4813; $n_\gamma^{20,3}$: 1,4883.

Tripropylisobutylstannan, Zinntripropylisobutyl $C_{13}H_{30}Sn = (CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot Sn(CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3)_3$. Kp_{18}: 128°. $D_4^{24,1}$: 1,0841. $n_\alpha^{24,1}$: 1,4693; $n_D^{24,1}$: 1,4725; $n_\beta^{24,1}$: 1,4804; $n_\gamma^{24,1}$: 1,4871; Brechungsindices bei 59°: Grüttner, Krause, *B.* **50**, 1805.

Dimethyldiisobutylstannan, Zinndimethyldiisobutyl $C_{10}H_{24}Sn = [(CH_3)_2CH \cdot CH_2]_2Sn(CH_3)_2$. $Kp_{16,5}$: 85°. $D_4^{20,1}$: 1,1179. $n_\alpha^{20,1}$: 1,4604; $n_D^{20,1}$: 1,4635; $n_\beta^{20,1}$: 1,4717; $n_\gamma^{20,1}$: 1,4785 (Grüttner, Krause, *B.* **50**, 1805).

Diäthyldiisobutylstannan, Zinndiäthyldiisobutyl $C_{12}H_{28}Sn = [(CH_3)_2CH \cdot CH_2]_2 Sn(C_2H_5)_2$. Kp_{13}: 108,2°. $D_4^{20,4}$: 1,1030. $n_\alpha^{20,4}$: 1,4704; $n_D^{20,4}$: 1,4736; $n_\beta^{20,4}$: 1,4817; $n_\gamma^{20,4}$: 1,4885 (Grüttner, Krause, *B.* **50**, 1805).

Äthyltriisobutylstannan, Zinnäthyltriisobutyl $C_{14}H_{32}Sn = [(CH_3)_2CH \cdot CH_2]_3Sn \cdot C_2H_5$. Kp_{16}: 125°. $D_4^{21,0}$: 1,0779. n_α^{21}: 1,4705; n_D^{21}: 1,4737; n_β^{21}: 1,4817; n_γ^{21}: 1,4883 (Grüttner, Krause, *B.* **50**, 1806).

Tetraisobutylstannan, Zinntetraisobutyl $C_{16}H_{36}Sn = [(CH_3)_2CH \cdot CH_2]_4Sn$. Nadeln. F: —13°; $Kp_{16,5}$: 143°; $D_4^{23,0}$: 1,0540; n_α^{23}: 1,4711; n_D^{23}: 1,4742; n_β^{23}: 1,4821; n_γ^{23}: 1,4886; Brechungsindices bei 60°: Grüttner, Krause, *B.* **50**, 1806. Magnetische Susceptibilität: Pascal, *C. r.* **156**, 324 [1]).

5. Stannane $C_5H_{14}Sn = C_5H_{11} \cdot SnH_3$.

1. *n-Amyl-stannan* $C_5H_{14}Sn = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot SnH_3$.

Triäthyl-n-amyl-stannan, Zinntriäthyl-n-amyl $C_{11}H_{26}Sn = CH_3 \cdot [CH_2]_4 \cdot Sn(C_2H_5)_3$. *B.* Bei Einw. von Magnesium auf Triäthyl-[ε-brom-n-amyl]-stannan in Äther und nachfolgender Zersetzung des Reaktionsproduktes mit Wasser (Grüttner, Krause, *B.* **50**, 1553). — Kp_{15}: 110°. D_4^{20}: 1,1258. n_α^{20}: 1,4707; n_D^{20}: 1,4740; n_β^{20}: 1,4822; n_γ^{20}: 1,4890; Brechungsindices bei 39,8°: Gr., Kr. — Gibt mit Brom in Essigester Diäthyl-n-amyl-zinnbromid (S. 586).

Trimethyl-[ε-brom-n-amyl]-stannan, Zinntrimethyl-[ε-brom-n-amyl] $C_8H_{19}BrSn = CH_2Br \cdot [CH_2]_4 \cdot Sn(CH_3)_3$. *B.* Aus Dimethyl-[ε-brom-n-amyl]-zinnbromid und überschüssigem $CH_3 \cdot MgCl$ in Äther (Grüttner, Krause, *B.* **50**, 1556). — Öl. Kp_{18}: 124°. $D_4^{23,4}$: 1,4659. $n_\alpha^{23,4}$: 1,4960; $n_D^{23,4}$: 1,4998; $n_\beta^{23,4}$: 1,5090; $n_\gamma^{23,4}$: 1,5168. — Gibt mit Magnesium und Trimethylbleibromid in absol. Äther ε-Trimethylstannyl-α-trimethylplumbyl-n-pentan (S. 597).

Triäthyl-[ε-brom-n-amyl]-stannan, Zinntriäthyl-[ε-brom-n-amyl] $C_{11}H_{25}BrSn = CH_2Br \cdot [CH_2]_4 \cdot Sn(C_2H_5)_3$. *B.* Aus $C_2H_5 \cdot MgBr$ und Diäthyl-[ε-brom-n-amyl]-zinnbromid in Äther (Grüttner, Krause, *B.* **50**, 1553). — Dünnflüssiges, fast geruchloses Öl. Kp_{15}: 155,5°. $D_4^{22,6}$: 1,3699; D_4^{20}: 1,3723. $n_\alpha^{19,1}$: 1,5020; $n_D^{19,1}$: 1,5056; $n_\beta^{19,1}$: 1,5146; $n_\gamma^{19,1}$: 1,5221; Brechungsindices bei 35,0°: Gr., Kr. — Gibt bei Behandlung mit Magnesium in Äther und nachfolgender Zersetzung mit Wasser Triäthyl-n-amyl-stannan und α.κ-Bis-triäthylstannyl-n-decan.

2. *Isoamylstannan* $C_5H_{14}Sn = C_5H_{11} \cdot SnH_3$.

Triäthylisoamylstannan, Zinntriäthylisoamyl $C_{11}H_{26}Sn = C_5H_{11} \cdot Sn(C_2H_5)_3$. $Kp_{18,5}$: 111°. $D_4^{20,1}$: 1,1203. $n_\alpha^{20,1}$: 1,4692; $n_D^{20,1}$: 1,4724; $n_\beta^{20,1}$: 1,4805; $n_\gamma^{20,1}$: 1,4874 (Grüttner, Krause, *B.* **50**, 1805).

Triisobutylisoamylstannan, Zinntriisobutylisoamyl $C_{17}H_{38}Sn = C_5H_{11} \cdot Sn[CH_2 \cdot CH(CH_3)_2]_3$. $Kp_{16,5}$: 152,9°. $D_4^{26,8}$: 1,0356. $n_\alpha^{26,8}$: 1,4685; $n_D^{26,8}$: 1,4717; $n_\beta^{26,8}$: 1,4798; $n_\gamma^{26,8}$: 1,4858 (Grüttner, Krause, *B.* **50**, 1806).

---

[1]) Die in dieser Arbeit als $Sn(C_4H_9)_4$ aufgeführte Verbindung ist nach Pascal (Priv.-Mitt.) Tetraisobutylstannan.

Diäthyldiisoamylstannan, Zinndiäthyldiisoamyl $C_{14}H_{32}Sn = (C_5H_{11})_2Sn(C_2H_5)_2$. $Kp_{13,5}$: 131°. $D_4^{19,0}$: 1,0725. $n_\alpha^{19,0}$: 1,4696; $n_D^{19,0}$: 1,4727; $n_\beta^{19,0}$: 14804; $n_\gamma^{19,0}$: 1,4869 (GRÜTTNER, KRAUSE, *B.* **50**, 1805).

Äthylpropyldiisoamylstannan, Zinnäthylpropyldiisoamyl $C_{15}H_{34}Sn = (C_5H_{11})_2Sn(C_2H_5)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_3$. Kp_{17}: 141—142°. $D_4^{21,9}$: 1,0654. $n_\alpha^{21,9}$: 1,4690; $n_D^{21,9}$: 1,4721; $n_\beta^{21,9}$: 1,4800; $n_\gamma^{21,9}$: 1,4865 (GRÜTTNER, KRAUSE, *B.* **50**, 1806).

Tetraisoamylstannan, Zinntetraisoamyl $C_{20}H_{44}Sn = (C_5H_{11})_4Sn$ *(S. 633)*. *B.* Aus $SnCl_4$ und $C_5H_{11}\cdot MgCl$; das Rohprodukt wird durch Behandlung mit wäßr. KF-Lösung gereinigt (KRAUSE, *B.* **51**, 1456). — Kp_{24}: 188°; $D_4^{19,6}$: 1,0353; $n_\alpha^{16,0}$: 1,4695; $n_D^{16,0}$: 1,4724; $n_\beta^{16,0}$: 1,4799; $n_\gamma^{16,0}$: 1,4861; Brechungsindices bei 30,9°: KR. Magnetische Susceptibilität: PASCAL, *C. r.* **156**, 324 [1]).

B. Verbindungen, die zweimal die Gruppe SnH_3 enthalten.

1. α.ε-Distannyl-n-pentan $C_5H_{16}Sn_2 = H_3Sn\cdot[CH_2]_5\cdot SnH_3$.

α.ε-Bis-triäthylstannyl-n-pentan $C_{17}H_{40}Sn_2 = (C_2H_5)_3Sn\cdot[CH_2]_5\cdot Sn(C_2H_5)_3$. *B.* Aus Pentamethylen-bis-magnesiumchlorid und Triäthylzinnbromid in Äther (GRÜTTNER, KRAUSE, *B.* **50**, 1558). — $Kp_{14,5}$: 205,5°. D_4^{20}: 1,2654. n_D^{20}: 1,5053; $n_\beta - n_\alpha$: 0,01312. Kryoskopische Molekulargewichts-Bestimmung in Benzol: GR., KR.

2. α.κ-Distannyl-n-decan $C_{10}H_{26}Sn_2 = H_3Sn\cdot[CH_2]_{10}\cdot SnH_3$.

α.κ-Bis-triäthylstannyl-n-decan $C_{22}H_{50}Sn_2 = (C_2H_5)_3Sn\cdot[CH_2]_{10}\cdot Sn(C_2H_5)_3$. *B.* Entsteht aus Triäthyl-[ε-brom-n-amyl]-stannan und Magnesium in Äther bei nachfolgender Zersetzung mit Wasser, neben Triäthyl-n-amyl-stannan (GRÜTTNER, KRAUSE, *B.* **50**, 1554). Aus der Magnesiumverbindung des 1.10-Dibrom-decans und Triäthylzinnbromid (GR., KR., *B.* **50**, 1550). — Kp_{15}: 248°. $D_4^{20,7}$: 1,1887. $n_\alpha^{20,7}$: 1,4948; $n_D^{20,7}$: 1,4984; $n_\beta^{20,7}$: 1,5069; $n_\gamma^{20,7}$: 1,5142; Brechungsindices bei 49,2°: GR., KR.

3. Verbindungen, die vom Typus $R\cdot Sn^{IV}H_2\cdot OH$ ableitbar sind.

1. Verbindung $CH_6OSn = CH_3\cdot SnH_2\cdot OH$.

Trimethylzinnhydroxyd $C_3H_{10}OSn = (CH_3)_3Sn\cdot OH$ *(S. 633)*. — Salze. $C_3H_9Sn\cdot F$. *B.* Durch Umsetzung von Trimethylzinnbromid mit KF in verd. Alkohol (KRAUSE, *B.* **51**, 1451). Prismen (aus Alkohol). Zersetzt sich gegen 375°. Bei 31,3° werden von 100 g Methanol 2,45 g, von 100 g Alkohol 1,08 g, von 100 g Benzol 0,05 g und von 100 g Wasser 0,85 g gelöst. Die wäßr. Lösung reagiert sauer gegen Lackmus. — $C_3H_9Sn\cdot I$. F: 3,4°. Kp_{13}: 71°. $D_4^{28,0}$: 1,1216. $n_\alpha^{28,0}$: 1,5663; $n_D^{28,0}$: 1,5724; $n_\beta^{28,0}$: 1,5881; $n_\gamma^{28,0}$: 1,6017; Brechungsindices bei 39,0°: GRÜTTNER, KR., *B.* **50**, 1803.

2. Verbindung $C_2H_8OSn = C_2H_5\cdot SnH_2\cdot OH$.

Triäthylzinnhydroxyd $C_6H_{16}OSn = (C_2H_5)_3Sn\cdot OH$ *(S. 633)*. *B.* Triäthylzinnjodid entsteht aus Zinndiäthyl und Äthyljodid im Rohr bei 140° (PFEIFFER, *B.* **44**, 1273). — Triäthylzinnbromid gibt mit Pentamethylen-bis-magnesiumchlorid in Äther α.ε-Bis-triäthylstannyl-n-pentan (GRÜTTNER, KRAUSE, *B.* **50**, 1558). Gibt mit p-Triäthylsilyl-phenylmagnesiumbromid in Äther 4-Triäthylsilyl-1-triäthylstannyl-benzol $(C_2H_5)_3Si\cdot C_6H_4\cdot Sn(C_2H_5)_3$ (GR., KR., *B.* **50**, 1566). — Salze. $C_6H_{15}Sn\cdot F$. *B.* Aus Triäthylzinnbromid und KF in verd. Alkohol (KR., *B.* **51**, 1451). Prismen (aus Alkohol oder Eisessig). Sublimiert oberhalb 180°. F: 302°

[1]) Die in dieser Arbeit als $Sn(C_5H_{11})_4$ bezeichnete Verbindung ist nach PASCAL (Priv.-Mitt.) Tetraisoamylstannan.

(korr.; im geschlossenen Rohr). Bei 32,3° lösen 100 g Methanol 4,39 g, 100 g Alkohol 2,20 g, 100 g Benzol 0,03 g und 100 g Wasser 0,18 g. Die wäßr. Lösung reagiert sauer gegen Lackmus. — $C_6H_{15}Sn \cdot Cl$. F: 15,5°. Kp_{13}: 94°. $D_4^{23,3}$: 1,4288. $n_\alpha^{23,3}$: 1,5017; $n_D^{23,3}$: 1,5055; $n_\beta^{23,3}$: 1,5151; $n_\gamma^{23,3}$: 1,5233; Brechungsindices bei 43,0°: Gr., Kr., *B.* **50**, 1803. — $C_6H_{15}Sn \cdot Br$. F: —13,5°. Kp_{13}: 97°. $D_4^{20,0}$: 1,6539. $n_\alpha^{20,0}$: 1,5238; $n_D^{20,0}$: 1,5281; $n_\beta^{20,0}$: 1,5390; $n_\gamma^{20,0}$: 1,5484 (Gr., Kr., *B.* **50**, 1803). — $C_6H_{15}Sn \cdot I$. F: —34,5°. Kp_{13}: 117,5°. $D_4^{17,5}$: 1,8255. $n_\alpha^{17,5}$: 1,5593; $n_D^{17,5}$: 1,5649; $n_\beta^{17,5}$: 1,5788; $n_\gamma^{17,5}$: 1,5910 (Gr., Kr., *B.* **50**, 1803). — Eine additionelle Verbindung des Jodids mit Anilin s. bei diesem, Syst. No. 1598.

Äthoxy-triäthyl-stannan, Triäthylzinnäthylat $C_8H_{20}OSn = (C_2H_5)_3Sn \cdot O \cdot C_2H_5$ *(S. 634)*. Kp_{13}: 82°. $D_4^{23,3}$: 1,2394. $n_\alpha^{23,3}$: 1,4623; $n_D^{23,3}$: 1,4655; $n_\beta^{23,3}$: 1,4738; $n_\gamma^{23,3}$ 1,4808 (Grüttner, Krause, *B.* **50**, 1803).

3. Verbindung $C_3H_{10}OSn = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot SnH_2 \cdot OH$.

Diäthylpropylzinnhydroxyd $C_7H_{18}OSn = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot Sn(C_2H_5)_2 \cdot OH$. *B.* Das Bromid entsteht durch Umsetzung von 10 g Triäthylpropylstannan mit 2,1 cm³ Brom in 75 cm³ Chloroform unter Eiskühlung (Krause, *B.* **51**, 1453). — Salze. $C_7H_{17}Sn \cdot F$. Nadeln (aus Alkohol). F: 271° (korr.). Bei 31,0° lösen 100 g Methanol 6,93 g, 100 g Alkohol 3,78 g, 100 g Benzol 0,05 g und 100 g Wasser 0,12 g (Kr.). — $C_7H_{17}Sn \cdot Cl$. Kp_{17}: 108°. $D_4^{15,7}$: 1,3848. $n_\alpha^{15,7}$: 1,5021; $n_D^{15,7}$: 1,5058; $n_\beta^{15,7}$: 1,5152; $n_\gamma^{15,7}$: 1,5232; Brechungsindices bei 30,9°: Grüttner, Kr., *B.* **50**, 1806. — $C_7H_{17}Sn \cdot Br$. Kp_{16}: 112,2°. $D_4^{21,0}$: 1,5910. $n_\alpha^{21,0}$; 1,5176; $n_D^{21,0}$: 1,5218; $n_\beta^{21,0}$: 1,5323; $n_\gamma^{21,0}$: 1,5413 (Gr., Kr.).

Tripropylzinnhydroxyd $C_9H_{22}OSn = (CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2)_3Sn \cdot OH$ *(S. 634)*. — Salze. $C_9H_{21}Sn \cdot F$. Nadeln (aus Alkohol). F: 275° (korr.) (Krause, *B.* **51**, 1452). Bei 31,3° lösen 100 g Methanol 4,26 g, 100 g Alkohol 2,73 g, 100 g Benzol 0,12 g und 100 g Wasser 0,02 g. — $C_9H_{21}Sn \cdot Cl$. F: —23,5°. Kp_{13}: 123°. $D_4^{26,0}$: 1,2678. $n_\alpha^{26,0}$: 1,4875; $n_D^{26,0}$: 1,4910; $n_\beta^{26,0}$: 1,4998; $n_\gamma^{26,0}$: 1,5071; Brechungsindices bei 35,4°: Grüttner, Kr., *B.* **50**, 1803. — $C_9H_{21}Sn \cdot Br$. F: —49°. Kp_{13}: 133°. $D_4^{25,2}$: 1,4263. $n_\alpha^{25,2}$: 1,5026; $n_D^{25,2}$: 1,5066; $n_\beta^{25,2}$: 1,5162; $n_\gamma^{25,2}$: 1,5244 (Gr., Kr.). — $C_9H_{21}Sn \cdot I$. F: —53°. Kp_{13}: 141°. $D_4^{20,4}$: 1,5960. $n_\alpha^{21,0}$: 1,5361; $n_D^{21,0}$: 1,5408; $n_\beta^{21,0}$: 1,5531; $n_\gamma^{21,0}$: 1,5636; Brechungsindices bei 30,4°: Gr., Kr.

4. Verbindung $C_4H_{12}OSn = (CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot SnH_2 \cdot OH$.

Diäthylisobutylzinnhydroxyd $C_8H_{20}OSn = (CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot Sn(C_2H_5)_2 \cdot OH$. — $C_8H_{19}Sn \cdot Br$. Kp_{17}: 122°. D_4^{20}: 1,5108. $n_\alpha^{20,0}$: 1,5119; $n_D^{20,0}$: 1,5159; $n_\beta^{20,0}$: 1,5261; $n_\gamma^{20,0}$: 1,5346 (Grüttner, Krause, *B.* **50**, 1807).

Äthyldiisobutylzinnhydroxyd $C_{10}H_{24}OSn = [(CH_3)_2CH \cdot CH_2]_2Sn(C_2H_5) \cdot OH$. — $C_{10}H_{23}Sn \cdot Br$. Kp_{13}: 130,6°. $D_4^{19,5}$: 1,4085. $n_\alpha^{19,5}$: 1,5045; $n_D^{19,5}$: 1,5084; $n_\beta^{19,5}$: 1,5180; $n_\gamma^{19,5}$: 1,5261 (Grüttner, Krause, *B.* **50**, 1807).

Triisobutylzinnhydroxyd $C_{12}H_{28}OSn = [(CH_3)_2CH \cdot CH_2]_3Sn \cdot OH$ *(S. 634)*. — Salze. $C_{12}H_{27}Sn \cdot F$. Prismen (aus Alkohol). F: 244° (korr.; im geschlossenen Rohr) (Krause, *B.* **51**, 1452). Bei 31,6° lösen 100 g Methanol 0,61 g, 100 g Alkohol 0,41 g, 100 g Benzol 0,10 g und 100 g Wasser 0,01 g. — $C_{12}H_{27}Sn \cdot Cl$. F: 15,0°. Kp_{13}: 142°. $D_4^{24,8}$: 1,1826. $n_\alpha^{24,8}$: 1,4824; $n_D^{24,8}$: 1,4856; $n_\beta^{24,8}$: 1,4940; $n_\gamma^{24,8}$: 1,5010 (Grüttner, Kr., *B.* **50**, 1803). — $C_{12}H_{27}Sn \cdot Br$. F: —26,5°. Kp_{13}: 148°. $D_4^{20,0}$: 1,3523. $n_\alpha^{20,0}$: 1,5010; $n_D^{20,0}$: 1,5046; $n_\beta^{20,0}$: 1,5140; $n_\gamma^{20,0}$: 1,5219; Brechungsindices bei 41,6°: Gr., Kr. — $C_{12}H_{27}Sn \cdot I$. Kp_{13}: 151°. $D_4^{22,2}$: 1,4378. $n_\alpha^{22,2}$: 1,5178; $n_D^{22,2}$: 1,5222; $n_\beta^{22,2}$: 1,5332; $n_\gamma^{22,2}$: 1,5428 (Gr., Kr.).

5. Verbindungen $C_5H_{14}OSn = C_5H_{11} \cdot SnH_2 \cdot OH$.

1. *Verbindung* $C_5H_{14}OSn = CH_3 \cdot [CH_2]_4 \cdot SnH_2 \cdot OH$.

Diäthyl-n-amyl-zinnhydroxyd $C_9H_{22}OSn = CH_3 \cdot [CH_2]_4 \cdot Sn(C_2H_5)_2 \cdot OH$. *B.* Das Bromid entsteht durch Einw. von Brom auf Triäthyl-n-amyl-stannan in Essigester (Grüttner, Krause, *B.* **50**, 1554). — $C_9H_{21}Sn \cdot Br$. Unangenehm riechendes Öl. Kp_{15}: 135°. $D_4^{22,3}$: 1,4365. $n_\alpha^{22,3}$: 1,5048; $n_D^{22,3}$: 1,5087; $n_\beta^{22,3}$: 1,5183; $n_\gamma^{22,3}$: 1,5266.

Dimethyl-[ε-brom-n-amyl]-zinnhydroxyd $C_7H_{17}OBrSn = CH_2Br \cdot [CH_2]_4 \cdot Sn(CH_3)_2 \cdot OH$. *B.* Das Bromid entsteht aus Dimethyl-cyclopentamethylen-stannan (Syst. No. 4720)

und Brom in kaltem Essigester (GRÜTTNER, KRAUSE, *B.* **50**, 1556). — $C_7H_{16}BrSn \cdot Br$. Öl von stechendem unangenehmem Geruch. $Kp_{14,5}$: 168°. D_4^{24}: 1,8385. $n_\alpha^{24,0}$: 1,5455; $n_D^{24,0}$: 1,5498; $n_\beta^{24,0}$: 1,5609; $n_\gamma^{24,0}$: 1,5702; Brechungsindices bei 32°: GR., KR.

Diäthyl-[ε-brom-n-amyl]-zinnhydroxyd $C_9H_{21}OBrSn = CH_2Br \cdot [CH_2]_4 \cdot Sn(C_2H_5)_2 \cdot OH$. *B.* Das Bromid entsteht aus Diäthyl-cyclopentamethylen-stannan (Syst. No. 4720) und Brom in kaltem Essigester (GRÜTTNER, KRAUSE, *B.* **50**, 1552). — $C_9H_{20}BrSn \cdot Br$. Dickflüssiges Öl. Kp_{16}: 190,5°. D_4^{20}: 1,7113; $D_4^{20,3}$: 1,7071. $n_\alpha^{20,3}$: 1,5427; $n_D^{20,3}$: 1,5471; $n_\beta^{20,3}$: 1,5577; $n_\gamma^{20,3}$: 1,5668; Brechungsindices bei 35,6°: GR., KR.

2. *Verbindung* $C_5H_{14}OSn = C_5H_{11} \cdot SnH_2 \cdot OH$.

Diäthylisoamylzinnhydroxyd $C_9H_{22}OSn = C_5H_{11} \cdot Sn(C_2H_5)_2 \cdot OH$. — Salze. $C_9H_{21}Sn \cdot Cl$. Kp_{13}: 125,5—126,5°. $D_4^{19,9}$: 1,2994. $n_\alpha^{19,9}$: 1,4944; $n_D^{19,9}$: 1,4981; $n_\beta^{19,9}$: 1,5069; $n_\gamma^{19,9}$: 1,5144 (GRÜTTNER, KRAUSE, *B.* **50**, 1807). — $C_9H_{21}Sn \cdot Br$. Kp_{17}: 137,5°. D_4^{17}: 1,4881. $n_\alpha^{17,0}$: 1,5125; $n_D^{17,0}$: 1,5165; $n_\beta^{17,0}$: 1,5265; $n_\gamma^{17,0}$: 1,5350 (GR., KR.).

Äthyldiisoamylzinnhydroxyd $C_{12}H_{28}OSn = (C_5H_{11})_2Sn(C_2H_5) \cdot OH$. — $C_{12}H_{27}Sn \cdot Br$. Kp_{16}: 154—155°. D_4^{20}: 1,3650. $n_\alpha^{20,0}$: 1,5026; $n_D^{20,0}$: 1,5063; $n_\beta^{20,0}$: 1,5156; $n_\gamma^{20,0}$: 1,5235 (GRÜTTNER, KRAUSE, *B.* **50**, 1807).

Triisoamylzinnhydroxyd $C_{15}H_{34}OSn = (C_5H_{11})_3Sn \cdot OH$ *(S. 634)*. — Salze. $C_{15}H_{33}Sn \cdot F$. Nadeln. F: 288° (korr.; im geschlossenen Rohr) (KRAUSE, *B.* **51**, 1453). Bei 31,3° lösen 100 g Methanol 1,22 g, 100 g Alkohol 1,03 g, 100 g Benzol 0,97 g und 100 g Wasser 0,003 g. — $C_{15}H_{33}Sn \cdot Cl$. F: 30,2°. Kp_{13}: 174°. $D_4^{24,2}$: 1,1290. $n_\alpha^{24,2}$: 1,4771; $n_D^{24,2}$: 1,4804; $n_\beta^{24,2}$: 1,4883; $n_\gamma^{24,2}$: 1,4950 (GRÜTTNER, KRAUSE, *B.* **50**, 1803). — $C_{15}H_{33}Sn \cdot Br$. F: 21°. Kp_{13}: 177°. $D_4^{20,7}$: 1,2613. $n_\alpha^{20,7}$: 1,4943; $n_D^{20,7}$: 1,4978; $n_\beta^{20,7}$: 1,5065; $n_\gamma^{20,7}$: 1,5138 (GR., KR.). — $C_{15}H_{33}Sn \cdot I$. F: —22°. Kp_{13}: 182°. $D_4^{26,5}$: 1,3777. $n_\alpha^{26,5}$: 1,5136; $n_D^{26,5}$: 1,5177; $n_\beta^{26,5}$: 1,5282; $n_\gamma^{26,5}$: 1,5373; Brechungsindices bei 30,7°: GR., KR.

4. Verbindungen, die vom Typus $R \cdot Sn^{IV}H(OH)_2$ bezw. $R \cdot Sn^{IV}HO$ ableitbar sind.

a) Verbindungen vom Typus $C_nH_{2n+1} \cdot SnH(OH)_2$ bezw. $C_nH_{2n+1} \cdot SnHO$.

1. **Verbindung** $CH_6O_2Sn = CH_3 \cdot SnH(OH)_2$ bezw. Anhydroform $CH_4OSn = CH_3 \cdot SnHO$.

Dimethylzinnoxyd, Dimethylstannon $C_2H_6OSn = (CH_3)_2SnO$ und seine Salze $(CH_3)_2SnAc_2$ *(S. 635)*. *B.* Das salzsaure Salz entsteht bei der Einw. von Aluminiumcarbid auf eine salzsaure $SnCl_2$- oder $SnCl_4$-Lösung (HILPERT, DITMAR, *B.* **46**, 3741). Zur Reindarstellung der Salze und des Dimethylzinnoxyds vgl. PFEIFFER, *Z. anorg. Ch.* **68**, 112. — Das Jodid gibt mit Pentamethylen-bis-magnesiumchlorid in siedendem Äther Dimethyl-cyclopentamethylen-stannan (Syst. No. 4720) (GRÜTTNER, KRAUSE, *B.* **50**, 1555).

Salze. $C_2H_6SnF_2$. Blättchen. Zersetzt sich oberhalb 360° (KRAUSE, *B.* **51**, 1454). Bei 30,7° lösen 100 g Methanol 0,33 g, 100 g Alkohol 0,08 g, 100 g Wasser 4,66 g. — $C_2H_6SnCl_2$. Krystalle (aus Ligroin). F: 108° (PFEIFFER, *Z. anorg. Ch.* **68**, 112; *A.* **376**, 329; PF., HALPERIN, *Z. anorg. Ch.* **87**, 351). — $C_2H_6SnBr_2$. F: 78° (PF., *Z. anorg. Ch.* **68**, 112; *A.* **376**, 331). — $C_2H_6SnI_2$. F: 43° (PF., *Z. anorg. Ch.* **68**, 112). $D_4^{20,3}$: 2,8582; $n_\alpha^{20,3}$: 1,6808; $n_D^{20,3}$: 1,6906; $n_\beta^{20,3}$: 1,7168 (GRÜTTNER, KRAUSE, *B.* **50**, 1803). — C_2H_6SnS. Weiß, amorph. Unlöslich in Wasser und organischen Lösungsmitteln. Leicht löslich in wäßr. Ammoniumsulfid-Lösung, wird durch Säuren aus dieser Lösung wieder abgeschieden (PF., *Z. anorg. Ch.* **68**, 113). — Oxalat $C_2H_6SnC_2O_4$. Weißer Niederschlag. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in wäßr. Kaliumoxalatlösung (PF., *Z. anorg. Ch.* **68**, 112).

2. **Verbindung** $C_2H_8O_2Sn = C_2H_5 \cdot SnH(OH)_2$ bezw. Anhydroform $C_2H_6OSn = C_2H_5 \cdot SnHO$.

Diäthylzinnoxyd, Diäthylstannon $C_4H_{10}OSn = (C_2H_5)_2SnO$ und seine Salze $(C_2H_5)_2SnAc_2$ *(S. 635)*. *B.* Diäthylzinnoxyd entsteht durch Einw. von Luftsauerstoff auf Zinndiäthyl (FRANKLAND, *A.* **85**, 340; PFEIFFER, *B.* **44**, 1272). — *Darst.* des Bromids: Man erhitzt geraspeltes Zinn mit Äthylbromid 50 Stdn. im Rohr auf 175—180° (GRÜTTNER, KRAUSE, *B.* **50**, 1551). — Das Chlorid gibt mit 4%igem Natriumamalgam in siedendem Äther im Wasserstoffstrom Zinndiäthyl (PFEIFFER, *B.* **44**, 1271). Das Bromid liefert mit Pentamethylen-bis-magnesiumchlorid in Äther Diäthyl-cyclopentamethylen-stannan (Syst. No. 4720) (GR., KR.).

Salze und Doppelverbindungen. $C_4H_{10}SnF_2$. Nadeln (aus Wasser), Krystalle (aus Methanol). F: ca. 229° (methanolhaltig); verliert im Vakuum bei 110° über P_2O_5 das Methanol und schmilzt dann bei 287—290° (KR., *B.* **51**, 1454). Bei 30,8° lösen 100 g Methanol 2,64 g, 100 g Alkohol 0,45 g, 100 g Benzol 0,05 g und 100 g Wasser 2,03 g. — $C_4H_{10}SnCl_2 + C_4H_{10}SnO$. Blättchen. F: 178°. Sehr leicht löslich in Benzol und Pyridin, löslich in Alkohol, Äther, Essigester und Ligroin (PFEIFFER, BRACK, *Z. anorg. Ch.* **87**, 231). — $C_4H_{10}SnCl_2$. F: 85° (PF., *A.* **376**, 332). — $C_4H_{10}SnBr_2 + C_4H_{10}SnO$. Blättchen und Nadeln (aus Alkohol). F: 170—171°. Löslich in Benzol, Äther, Pyridin und Essigester (PF., BR., *Z. anorg. Ch.* **87**, 231). — $C_4H_{10}SnBr_2$. D_4^{74}: 2,0680. n_α^{74}: 1,5507; n_D^{74}: 1,5557; n_β^{74}: 1,5693; n_γ^{74}: 1,5808 (GR., KR., *B.* **50**, 1803). — $C_4H_{10}SnI_2$. Zur Bildung vgl. PF., *B.* **44**, 1273. — $C_4H_{10}SnF_2 + 2KF$. Blättchen (KR.).

3. Verbindung $C_3H_{10}O_2Sn = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot SnH(OH)_2$ bezw. Anhydroform $C_3H_8OSn = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot SnHO$.

Äthylpropylzinnoxyd $C_5H_{12}OSn = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot Sn(O) \cdot C_2H_5$ und sein Chlorid $CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot Sn(Cl_2) \cdot C_2H_5$. *B.* Das Chlorid entsteht bei Einw. von konz. Schwefelsäure oder Chlorsulfonsäure auf Äthylpropyldibenzylstannan und nacheinanderfolgender Behandlung des Reaktionsproduktes mit Ammoniak und Salzsäure (SMITH, KIPPING, *Soc.* **101**, 2563). — $C_5H_{12}SnCl_2$. Nadeln (aus Petroläther). F: 57—58°. Leicht löslich in Äther, Alkohol und Wasser.

Dipropylzinnoxyd $C_6H_{14}OSn = (CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2)_2SnO$ und seine Salze $(CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2)_2SnAc_2$ *(S. 636)*. *B.* Dipropylzinnoxyd entsteht aus $SnCl_2$ und Propyljodid in verdünnter alkoholischer Kalilauge bei Wasserbadtemperatur (PFEIFFER, *Z. anorg. Ch.* **68**, 113). Das Bromid entsteht beim Erhitzen von geraspeltem Zinn mit Propylbromid im Rohr auf 175° bis 180° (GRÜTTNER, KRAUSE, *B.* **50**, 1551). — Unlöslich in Wasser und organischen Lösungsmitteln (PF.).

Salze. $C_6H_{14}SnF_2$. Blättchen (aus Methanol). F: 204—205° (KRAUSE, *B.* **51**, 1455). Bei 32° lösen 100 g Methanol 1,91 g, 100 g Alkohol 0,93 g, 100 g Wasser 0,22 g. — $C_6H_{14}SnCl_2 + C_6H_{14}SnO$. Krystalle (aus Alkohol). F: 124° (PF., BRACK, *Z. anorg. Ch.* **87**, 232). Leicht löslich in Benzol, Äther, Pyridin und Essigester, löslich in warmem Alkohol. — $C_6H_{14}SnCl_2$. Nadeln (aus Ligroin). F: 81° (PFEIFFER, *Z. anorg. Ch.* **68**, 114; *A.* **376**, 335). Sehr leicht löslich in Äther, Alkohol, Ligroin und Benzol, schwer in Wasser. — $C_6H_{14}SnBr_2 + C_6H_{14}SnO$. Täfelchen. F: 108° (PF., BR.). Leicht löslich in Benzol, Chloroform und absol. Alkohol. — $C_6H_{14}SnBr_2$. Nadeln (aus Ligroin). F: 49° (PF., *Z. anorg. Ch.* **68**, 115; *A.* **376**, 336 Anm. 1). Sehr leicht löslich in Äther, Alkohol, Ligroin und Benzol, schwer in Wasser. — $C_6H_{14}SnI_2$. Ist bei —15° noch flüssig (PF., *Z. anorg. Ch.* **68**, 115).

4. Verbindung $C_4H_{12}O_2Sn = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot SnH(OH)_2$ bezw. deren Anhydroform $C_4H_{10}OSn = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot SnHO$.

Dibutylzinnoxyd $C_8H_{18}OSn = (CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2)_2SnO$ und seine Salze $(C_4H_9)_2SnAc_2$. *B.* Aus $SnCl_2$ und Butyljodid in verdünnter alkoholischer Kalilauge bei Wasserbadtemperatur (PFEIFFER, *Z. anorg. Ch.* **68**, 115). — Weißes, amorphes Pulver. Zersetzt sich bei höherer Temperatur, ohne zu schmelzen. Unlöslich in Wasser und organischen Lösungsmitteln, löslich in wäßr. Mineralsäuren. — $C_8H_{18}SnCl_2$. Nadeln (aus Ligroin). F: 43° (PF., *Z. anorg. Ch.* **68**, 116). Leicht löslich in Ligroin, Aceton, Benzol, absol. Alkohol und absol. Äther, ziemlich schwer in Wasser. Einw. von Pyridin: PF., *Z. anorg. Ch.* **71**, 115. — $C_8H_{18}SnBr_2$. Nädelchen (aus kaltem Ligroin). F: 20° (PF., *Z. anorg. Ch.* **68**, 117). Leicht löslich in Ligroin, schwer in Wasser.

5. Verbindung $C_5H_{14}O_2Sn = C_5H_{11} \cdot SnH(OH)_2$ bezw. deren Anhydroform $C_5H_{12}OSn = C_5H_{11} \cdot SnHO$.

Diisoamylzinnoxyd $C_{10}H_{22}OSn = (C_5H_{11})_2SnO$ und seine Salze $(C_5H_{11})_2SnAc_2$ *(S. 636)*. *B.* Aus $SnCl_2$ und Isoamyljodid in siedender verdünnter alkoholischer Kalilauge (PFEIFFER,

Z. anorg. Ch. **68**, 117). — Weiß, amorph. Unlöslich in Wasser und organischen Lösungsmitteln. — Bei nacheinanderfolgender Behandlung mit HCl und Pyridin entsteht eine Verbindung vom Schmelzpunkt 145°. — $C_{10}H_{22}SnCl_2$. Fast farblose, krystallinische Masse. F: 28°. Löslich in Alkohol und Äther, schwer in Wasser. — $C_{10}H_{22}SnBr_2$. Erstarrt bei —2° bis —4°.

b) Verbindung vom Typus $HO_2C \cdot R \cdot SnH(OH)_2$ bezw. $HO_2C \cdot R \cdot SnHO$.

Bis-carbäthoxymethyl-zinndijodid, „Dijodzinndiessigester" $C_8H_{14}O_4I_2Sn = (C_2H_5 \cdot O_2C \cdot CH_2)_2SnI_2$. *B.* Durch 6—10-stdg. Erwärmen von Jodessigester und Stanniol in Gegenwart von wenig Jod auf 60—70° unter Feuchtigkeitsabschluß (EMMERT, ELLER, *B.* **44**, 2330). — Nadeln (aus CCl_4 + absol. Äther). F: 101,5° (korr.). Sehr leicht löslich in Methanol, Äthylalkohol und Benzol, ziemlich leicht in Chloroform, CCl_4 und Ligroin, sehr wenig in Äther. — Wird durch Wasser, Kalilauge, Ammoniak, feuchtes Ag_2O und Barytwasser vollständig in Essigester, Metazinnsäure und HI zerlegt. Bei Einw. von $C_2H_5 \cdot MgBr$ in Äther entsteht Tetraäthylstannan; entsprechend verläuft die Reaktion mit $C_6H_5 \cdot MgBr$.

5. Verbindungen $R \cdot Sn^{IV}(OH)_3$ bezw. $R \cdot Sn^{IV}O \cdot OH$, Stannonsäuren.

Methylstannonsäure $CH_4O_2Sn = CH_3 \cdot SnO \cdot OH$.

Methylorthostannonsäuretrichlorid, Methylzinntrichlorid $CH_3Cl_3Sn = CH_3 \cdot SnCl_3$ *(S. 637).* F: 46° (PFEIFFER, HALPERIN, *Z. anorg. Ch.* **87**, 348).

Methylorthostannonsäuretribromid, Methylzinntribromid $CH_3Br_3Sn = CH_3 \cdot SnBr_3$ *(S. 637).* F: 55° (PFEIFFER, HALPERIN, *Z. anorg. Ch.* **87**, 350).

Kohlensäure-methylstannonsäure-anhydrid $C_2H_4O_4Sn = CH_3 \cdot SnO \cdot O \cdot CO_2H$. *B.* Das Kaliumsalz entsteht, wenn man auf ein Gemisch aus $SnCl_2$ und CH_3I verdünnte alkoholische Kalilauge einwirken läßt, das Gemisch 24 Stdn. aufbewahrt und dann CO_2 einleitet (PFEIFFER, *Z. anorg. Ch.* **68**, 110). — $KC_2H_3O_4Sn + H_2O$. Krystallinisches Pulver. Zersetzt sich beim Erhitzen. Unlöslich in organischen Lösungsmitteln, leicht löslich in kaltem Wasser, löslich in wäßr. Mineralsäuren unter Entwicklung von CO_2. Die wäßr. Lösung gibt beim Erwärmen Methylstannonsäure. Beim Einleiten von H_2S in die salzsaure Lösung entsteht Methylzinnsulfid (= Verbindung $CH_3 \cdot SnS \cdot S \cdot SnS \cdot CH_3$, *Hptw. Bd. IV, S. 637*).

6. Verbindungen, die vom Typus $R \cdot Sn^{IV}H_2 \cdot Sn^{IV}H_3$ ableitbar sind, Distannane.

1. Verbindung $C_2H_{10}Sn_2 = C_2H_5 \cdot SnH_2 \cdot SnH_3$.

Hexaäthyldistannan, Dizinnhexaäthyl $C_{12}H_{30}Sn_2 = (C_2H_5)_3Sn \cdot Sn(C_2H_5)_3$ *(S. 638).* Die kryoskopische Molekulargewichtsbestimmung in Benzol gibt auf die Formel $C_{12}H_{30}Sn_2$ stimmende Werte (GRÜTTNER, *B.* **50**, 1809). — *B.* Beim langsamen Erhitzen einer absolutätherischen Lösung von Triäthylzinnbromid mit Natrium im Rohr auf 120° (GR., *B.* **50**, 1810). — Kp_{23}: 161—162°. $D_4^{17,8}$: 1,3795; D_4^{20}: 1,3774. $n_\alpha^{17,8}$: 1,5322; $n_D^{17,8}$: 1,5374; $n_\beta^{17,8}$: 1,5507; $n_\gamma^{17,8}$: 1,5621. Ist mischbar mit organischen Lösungsmitteln. — Ist beständig gegen Temperaturerhöhung. Oxydiert sich allmählich an der Luft. Gibt mit $HgCl_2$ und $HgBr_2$ Triäthylzinnhalogenide. Wird beim Erhitzen mit Methyljodid auf 120° nicht verändert; bei 180° entstehen Methyltriäthylstannan und Triäthylzinnjodid.

2. Verbindung $C_3H_{12}Sn_2 = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot SnH_2 \cdot SnH_3$.

symm. Tetraäthyl-dipropyl-distannan $C_{14}H_{34}Sn_2 = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot Sn(C_2H_5)_2 \cdot Sn(C_2H_5)_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3$. *B.* Aus Diäthylpropylzinnbromid und Natrium in absol. Äther

im Rohr beim Erhitzen bis auf 120° (GRÜTTNER, *B.* 50, 1812). — Flüssigkeit von durchdringendem Geruch. Kp_{15}: 165,8°. $D_4^{16,5}$: 1,3346; D_4^{20}: 1,3313. $n_\alpha^{15,3}$: 1,5304; $n_D^{15,3}$: 1,5354; $n_\beta^{15,3}$: 1,5482; $n_\gamma^{15,1}$: 1,5595; Brechungsindices bei 29,0°: GR.

Hexapropyldistannan $C_{18}H_{42}Sn_2 = (CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2)_3Sn \cdot Sn(CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3)_3$. *B.* Aus Tripropylzinnbromid mit Natrium in absol. Äther im Rohr beim Erhitzen bis auf 120° (GRÜTTNER, *B.* 50, 1811). — Flüssigkeit von durchdringendem Geruch. Kp_{15}: 143,6°. $D_4^{19,5}$: 1,2436. $n_\alpha^{19,5}$: 1,5212; $n_D^{19,5}$: 1,5258; $n_\beta^{19,5}$: 1,5377; $n_\gamma^{19,5}$: 1,5481.

3. Verbindung $C_4H_{14}Sn_2 = (CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot SnH_2 \cdot SnH_3$.

symm. Tetraäthyl-diisobutyl-distannan $C_{16}H_{38}Sn_2 = (CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot Sn(C_2H_5)_2 \cdot Sn(C_2H_5)_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Aus Diäthylisobutylzinnbromid und Natrium in absolutätherischer Lösung im Rohr beim Erhitzen bis auf 120° (GRÜTTNER, *B.* 50, 1812). — Flüssigkeit von durchdringendem Geruch. $Kp_{15,5}$: 179°. D_4^{20}: 1,2917; $n_\alpha^{19,6}$: 1,5211; $n_D^{19,6}$: 1,5257; $n_\beta^{19,6}$: 1,5377; $n_\gamma^{19,6}$: 1,5482.

Hexaisobutyldistannan $C_{24}H_{54}Sn_2 = [(CH_3)_2CH \cdot CH_2]_3Sn \cdot Sn[CH_2 \cdot CH(CH_3)_2]_3$. *B.* Aus Triisobutylzinnbromid und Natrium in absol. Äther im Rohr beim Erhitzen bis auf 120° (GRÜTTNER, *B.* 50, 1812). — Krystalle. F: 43,8°. $Kp_{3,5}$: 179°. D_4^{59}: 1,1330. n_α^{59}: 1,4971; n_D^{59}: 1,5013; n_β^{59}: 1,5119; n_γ^{59}: 1,5212. Leicht löslich in Äther und Benzol, schwer in Alkohol.

XX. C-Blei-Verbindungen.

1. Verbindungen, die vom Typus $R \cdot PbH_3$ ableitbar sind, Plumbane.

Über Geruch und Giftigkeit der Bleialkyle vgl. GRÜTTNER, KRAUSE, *B.* **49**, 1128.

A. Verbindungen, die einmal die Gruppe PbH_3 enthalten.

a) Verbindungen $C_nH_{2n+1} \cdot PbH_3$.

1. Methylplumban $CH_6Pb = CH_3 \cdot PbH_3$.

Tetramethylplumban, Bleitetramethyl, Tetramethylblei $C_4H_{12}Pb = (CH_3)_4Pb$ *(S. 639)*. *B.* Aus $CH_3 \cdot MgCl$ und $PbCl_2$ in siedendem Äther (GRÜTTNER, KRAUSE, *B.* **49**, 1420). — Krystalline Masse von schwach fruchtartigem, an Himbeeren erinnerndem Geruch. F: —27,5° (GR., KR., *B.* **49**, 1128 Anm. 1). Kp_{760}: 110°; D_4^{20}: 1,9952; n_α^{20}: 1,5068; n_D^{20}: 1,5120; (GR., KR., *A.* **415**, 356); n_D^{20}: 1,5128 (GR., KR., *B.* **49**, 1420). — Beim Einleiten von Chlor in eine Lösung von Bleitetramethyl in Essigester entsteht bei Temperaturen unterhalb —60° Trimethylbleichlorid; weitere Chlorierung bei —40° bis —10° führt zu Dimethylbleidichlorid; analog verläuft die Reaktion mit Brom (GR., KR., *B.* **49**, 1422, 1425). Bleitetramethyl gibt bei 16-stdg. Erhitzen mit Eisessig auf 250—260° Methan und eine geringe Menge Essigsäuremethylester (JONES, WERNER, *Am. Soc.* **40**, 1274). — Bleitetramethyl ist giftig (GR., KR., *B.* **49**, 1128).

2. Äthylplumban $C_2H_8Pb = C_2H_5 \cdot PbH_3$.

Trimethyläthylplumban, Bleitrimethyläthyl $C_5H_{14}Pb = C_2H_5 \cdot Pb(CH_3)_3$. *B.* Durch Einw. von $C_2H_5 \cdot MgBr$ in Äther auf Trimethylbleichlorid oder -bromid (GRÜTTNER, KRAUSE, *B.* **49**, 1129; *A.* **415**, 356). — Flüchtiges Öl. Kp_{11}: 27—28°. Kp_{751}: 128—130° (korr.). D_4^{20}: 1,8824. n_α^{20}: 1,5102; n_D^{20}: 1,5154. — Entflammt sehr leicht.

Dimethyldiäthylplumban, Bleidimethyldiäthyl $C_6H_{16}Pb = (C_2H_5)_2Pb(CH_3)_2$. *B.* Aus Diäthylbleidichlorid und $CH_3 \cdot MgCl$ (GRÜTTNER, KRAUSE, *B.* **49**, 1549) oder $CH_3 \cdot MgI$ (MÖLLER, PFEIFFER, *B.* **49**, 2444) in siedendem Äther. — Flüssigkeit. Kp_{13}: 51° (GR., KR.); Kp_{14}: 52—53° (M., PF.). D_4^{20}: 1,7851 (M., PF.), 1,7906 (GR., KR.). n_α^{20}: 1,5127; n_D^{20}: 1,5177 (GR., KR., *A.* **415**, 356); n_D^{20}: 1,5164 (M., PF.).

Methyltriäthylplumban, Bleimethyltriäthyl $C_7H_{18}Pb = (C_2H_5)_3Pb \cdot CH_3$. *B.* Aus $CH_3 \cdot MgCl$ und Triäthylbleichlorid oder -bromid in Äther (GRÜTTNER, KRAUSE, *B.* **49**, 1132; *A.* **415**, 356). — Kp_{16}: 70—70,5°. D_4^{20}: 1,7130. n_α^{20}: 1,5132; n_D^{20}: 1,5183.

Tetraäthylplumban, Bleitetraäthyl, Tetraäthylblei $C_8H_{20}Pb = (C_2H_5)_4Pb$ *(S. 639)*. *B.* Bei der Darstellung aus $PbCl_2$ und $C_2H_5 \cdot MgBr$ nach PFEIFFER, TRUSKIER (*B.* **37**, 1127) wird die Ausbeute wesentlich verbessert, wenn man das nach Zersetzung mit Wasser in äther. Lösung erhaltene Rohprodukt zu Triäthylbleibromid bromiert und dieses mit $C_2H_5 \cdot MgBr$ umsetzt (GRÜTTNER, KRAUSE, *B.* **49**, 1126 Anm. 2, 1421). — Riecht schwach fruchtartig. Kp_{13-14}: 83° (GR., KR., *B.* **49**, 1421). D_4^{20}: 1,6528; n_α^{20}: 1,5149; n_D^{20}: 1,5198 (GR., KR., *A.* **415**, 356). — Verhält sich bei der Halogenierung wie Bleitetramethyl (GR., KR., *B.* **49**, 1426;

vgl. a. TAFEL, *B.* **44**, 336). Bleitetraäthyl gibt bei 16-stdg. Erhitzen mit Eisessig auf 250° bis 260° ca. 3 Mol Äthan, ferner geringe Mengen Essigester und Äthylen (JONES, WERNER, *Am. Soc.* **40**, 1273). — Bleitetraäthyl ist giftig (GR., KR., *B.* **49**, 1128).

3. Verbindungen $C_3H_{10}Pb = C_3H_7 \cdot PbH_3$.

1. ***Propylplumban*** $C_3H_{10}Pb = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot PbH_3$.

Trimethylpropylplumban, Bleitrimethylpropyl $C_6H_{16}Pb = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot Pb(CH_3)_3$. *B.* Durch Einw. von Propylmagnesiumchlorid auf Trimethylbleichlorid oder -bromid in Äther (GRÜTTNER, KRAUSE, *B.* **49**, 1130; *A.* **415**, 356). — Kp_{16}: 48—49°. Kp_{755}: 151—152° (korr.). D_4^{20}: 1,7669. n_α^{20}: 1,5047; n_D^{20}: 1,5095.

Dimethyläthylpropylplumban, Bleidimethyläthylpropyl $C_7H_{18}Pb = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot Pb(CH_3)_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Man behandelt Trimethyläthylplumban mit Brom in Äther bei —75° und setzt das so gewonnene Dimethyläthylbleibromid mit Propylmagnesiumchlorid um (GRÜTTNER, KRAUSE, *B.* **50**, 205; *A.* **415**, 356). — Kp_{15}: 65°. D_4^{20}: 1,6962; n_α^{20}: 1,5071; n_D^{20}: 1,5118.

Methyldiäthylpropylplumban, Bleimethyldiäthylpropyl $C_8H_{20}Pb = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot Pb(CH_3)(C_2H_5)_2$. *B.* Man behandelt Triäthylpropylplumban mit Brom in Äther bei —75° und setzt das so gewonnene Diäthylpropylbleibromid mit $CH_3 \cdot MgCl$ um (GRÜTTNER, KRAUSE, *B.* **50**, 206; *A.* **415**, 356). — Kp_{15}: 80,8°. D_4^{20}: 1,6422. $n_\alpha^{22,1}$: 1,5093; $n_D^{22,1}$: 1,5141; $n_\beta^{22,1}$: 1,5264; $n_\gamma^{22,1}$: 1,5371.

Triäthylpropylplumban, Bleitriäthylpropyl $C_9H_{22}Pb = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot Pb(C_2H_5)_3$. *B.* Aus Propylmagnesiumchlorid und Triäthylbleichlorid oder -bromid (GRÜTTNER, KRAUSE, *B.* **49**, 1133; *A.* **415**, 356). — Kp_{13}: 95°. D_4^{20}: 1,5886. n_α^{20}: 1,5120; n_D^{20}: 1,5168; $n_D^{19,7}$: 1,5175.

Dimethyldipropylplumban, Bleidimethyldipropyl $C_8H_{20}Pb = (CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2)_2Pb(CH_3)_2$. *B.* Aus Dimethylbleidichlorid und Propylmagnesiumchlorid in Äther (GRÜTTNER, KRAUSE, *B.* **49**, 1548; *A.* **415**, 356). — Kp_{13}: 77—78°. D_4^{20}: 1,6270. n_α^{20}: 1,5038; n_D^{20}: 1,5086; $n_D^{23,1}$: 1,5062.

Diäthyldipropylplumban, Bleidiäthyldipropyl $C_{10}H_{24}Pb = (CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2)_2Pb(C_2H_5)_2$. *B.* Aus Diäthylbleidichlorid und Propylmagnesiumhalogenid in Äther (GRÜTTNER, KRAUSE, *B.* **49**, 1550; *A.* **415**, 356). — Kp_{13}: 105°. D_4^{20}: 1,5331; n_α^{20}: 1,5102; n_D^{20}: 1,5149; n_D^{75}: 1,5127.

Methyltripropylplumban, Bleimethyltripropyl $C_{10}H_{24}Pb = (CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2)_3Pb \cdot CH_3$. *B.* Aus Tripropylbleibromid und Methylmagnesiumchlorid in Äther (GRÜTTNER, KRAUSE, *B.* **50**, 284; *A.* **415**, 356). — Kp_{13}: 106°. D_4^{20}: 1,5241. $n_\alpha^{22,3}$: 1,5046; $n_D^{22,3}$: 1,5091; $n_\beta^{22,3}$: 1,5206; $n_\gamma^{22,3}$: 1,5306.

Äthyltripropylplumban, Bleiäthyltripropyl $C_{11}H_{26}Pb = (CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2)_3Pb \cdot C_2H_5$. *B.* Aus Tripropylbleibromid und $C_2H_5 \cdot MgCl$ in Äther (GRÜTTNER, KRAUSE, *B.* **50**, 285; *A.* **415**, 356). — Kp_{14}: 118,2°. D_4^{20}: 1,4858. $n_\alpha^{21,3}$: 1,5070; $n_D^{21,3}$: 1,5115; $n_\beta^{21,3}$: 1,5229; $n_\gamma^{21,3}$: 1,5330.

Tetrapropylplumban, Bleitetrapropyl, Tetrapropylblei $C_{12}H_{28}Pb = (CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2)_4Pb$. *B.* Man behandelt das aus $PbCl_2$ und Propylmagnesiumchlorid in Äther erhaltene Produkt bei —75° in äther. Lösung mit Halogen und setzt das hierbei gewonnene Tripropylbleihalogenid mit Propylmagnesiumhalogenid um (GRÜTTNER, KRAUSE, *B.* **49**, 1421; *A.* **415**, 356). — Kp_{13}: 126°. D_4^{20}: 1,4419. n_α^{20}: 1,5050; n_D^{20}: 1,5094.

2. ***Isopropylplumban*** $C_3H_{10}Pb = (CH_3)_2CH \cdot PbH_3$.

Trimethylisopropylplumban, Bleitrimethylisopropyl $C_6H_{16}Pb = (CH_3)_2CH \cdot Pb(CH_3)_3$. *B.* Aus Trimethylbleibromid und Isopropylmagnesiumchlorid (GRÜTTNER, KRAUSE, *B.* **50**, 577; *A.* **415**, 358). — Kp_{60}: 75°; Kp_{75}: 80°. D_4^{20}: 1,7403. $n_\alpha^{20,0}$: 1,5042; $n_D^{20,0}$: 1,5095: $n_\beta^{20,0}$: 1,5223; $n_\gamma^{20,0}$: 1,5335.

Dimethyläthylisopropylplumban, Bleidimethyläthylisopropyl $C_7H_{18}Pb = (CH_3)_2CH \cdot Pb(CH_3)_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Man setzt Trimethyläthylplumban in Äther bei —75° mit Brom um und behandelt das Reaktionsprodukt mit Isopropylmagnesiumchlorid (GRÜTTNER, KRAUSE, *B.* **50**, 578; *A.* **415**, 358). — Kp_{15}: 61,2°. D_4^{20}: 1,6962. $n_\alpha^{20,6}$: 1,5081; $n_D^{20,6}$: 1,5133; $n_\beta^{20,6}$: 1,5261; $n_\gamma^{20,6}$: 1,5373.

Triäthylisopropylplumban, Bleitriäthylisopropyl $C_9H_{22}Pb = (CH_3)_2CH \cdot Pb(C_2H_5)_3$. *B.* Aus Triäthylbleibromid und Isopropylmagnesiumchlorid (GRÜTTNER, KRAUSE, *B.* **50**, 578; *A.* **415**, 358). — Kp_{13}: 90°. D_4^{20}: 1,5812. n_α^{20}: 1,5131; n_D^{20}: 1,5181.

Diäthylpropylisopropylplumban, Bleidiäthylpropylisopropyl $C_{10}H_{24}Pb$ = $(CH_3)_2CH \cdot Pb(C_2H_5)_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3$. *B.* Man behandelt Triäthylpropylplumban in Äther bei —75° mit Brom und setzt das Reaktionsprodukt mit Isopropylmagnesiumchlorid um (GRÜTTNER, KRAUSE, *B.* **50**, 579; *A.* **415**, 358). — Kp_{17}: 107°. D_4^{20}: 1,5355. $n_\alpha^{22,1}$: 1,5105; $n_D^{22,1}$: 1,5152; $n_\beta^{22,1}$: 1,5277; $n_\gamma^{22,1}$: 1,5384.

Diäthyldiisopropylplumban, Bleidiäthyldiisopropyl $C_{10}H_{24}Pb$ = $[(CH_3)_2CH]_2Pb(C_2H_5)_2$. *B.* Aus Diäthylbleidichlorid und Isopropylmagnesiumchlorid (GRÜTTNER, KRAUSE, *B.* **50**, 579; *A.* **415**, 358). — Kp_{14}: 95,5°. D_4^{20}: 1,5220. n_α^{20}: 1,5120; n_D^{20}: 1,5169; $n_\alpha^{15,9}$: 1,5138; $n_D^{15,9}$: 1,5187; $n_\beta^{15,9}$: 1,5313; $n_\gamma^{15,9}$: 1,5425.

Tetraisopropylplumban, Bleitetraisopropyl, Tetraisopropylblei $C_{12}H_{28}Pb$ = $[(CH_3)_2CH]_4Pb$. *B.* Aus Isopropylmagnesiumchlorid und $PbCl_2$ oder Diisopropylbleidibromid in Äther (GRÜTTNER, KRAUSE, *B.* **50**, 576, 577; *A.* **415**, 358). — F: —53,5° (korr.). Kp_{14}: 120,0; Kp_{27}: 133,8°. D_4^{20}: 1,4504; D_4^{12}: 1,4578. $n_\alpha^{12,0}$: 1,5210; $n_D^{12,0}$: 1,5260; $n_\beta^{12,0}$: 1,5394; $n_\gamma^{12,0}$: 1,5110; n_α^{20}: 1,5173; n_D^{20}: 1,5223. — Zersetzt sich an der Luft. Gibt mit Brom in äther. Lösung auch bei —75° nur Diisopropylbleidibromid.

4. Verbindungen $C_4H_{12}Pb = C_4H_9 \cdot PbH_3$.

1. ***Butylplumban*** $C_4H_{12}Pb = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot PbH_3$.

Trimethylbutylplumban, Bleitrimethylbutyl $C_7H_{18}Pb = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot Pb(CH_3)_3$. *B.* Aus Butylmagnesiumbromid und Trimethylbleibromid in Äther (GRÜTTNER, KRAUSE, *B.* **49**, 1131; *A.* **415**, 356). — Kp_{14}: 64,5°. D_4^{20}: 1,6777. n_α^{20}: 1,4999; n_D^{20}: 1,5046.

Triäthylbutylplumban, Bleitriäthylbutyl $C_{10}H_{24}Pb = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot Pb(C_2H_5)_3$. *B.* Aus Triäthylbleibromid und Butylmagnesiumbromid (GRÜTTNER, KRAUSE, *B.* **50**, 207; *A.* **415**, 356). — Kp_{13}: 108°. D_4^{20}: 1,5292. n_α^{20}: 1,5077; n_D^{20}: 1,5123.

Methyläthylpropylbutylplumban, Bleimethyläthylpropylbutyl $C_{10}H_{24}Pb = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot Pb(CH_3)(C_2H_5) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3$. *B.* Man setzt Dimethyläthylpropylplumban mit Brom in Äther bei —75° um und behandelt das so gewonnene Methyläthylpropylbleibromid mit Butylmagnesiumbromid (GRÜTTNER, KRAUSE, *B.* **50**, 209; *A.* **415**, 356). — Kp_{13}: 103°. D_4^{20}: 1,5185. n_α^{20}: 1,5038; n_D^{20}: 1,5083.

Diäthylpropylbutylplumban, Bleidiäthylpropylbutyl $C_{11}H_{26}Pb = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot Pb(C_2H_5)_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3$. *B.* Man setzt Triäthylbutylplumban mit Brom bei starker Kühlung um und behandelt das so gewonnene Diäthylbutylbleibromid mit Propylmagnesiumchlorid (GRÜTTNER, KRAUSE, *B.* **50**, 207; *A.* **415**, 356). — Kp_{13}: 116°. D_4^{20}: 1,4817. n_α^{20}: 1,5051; n_D^{20}: 1,5094; $n_D^{21,4}$: 1,5100.

2. ***sek.-Butyl-plumban*** $C_4H_{12}Pb = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot PbH_3$.

Dimethyl-äthyl-sek.-butyl-plumban, Blei-dimethyl-äthyl-sek.-butyl $C_8H_{20}Pb$ = $CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot Pb(CH_3)_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Man setzt Trimethyläthylplumban in Äther bei —75° mit Brom um und behandelt das Reaktionsprodukt mit sek.-Butyl-magnesiumbromid (GRÜTTNER, KRAUSE, *B.* **50**, 578; *A.* **415**, 358). — Kp_{14}: 75°. D_4^{20}: 1,6342. n_α^{20}: 1,5076; n_D^{20}: 1,5128; n_D^{21}: 1,5140.

Triäthyl-sek.-butyl-plumban, Blei-triäthyl-sek.-butyl $C_{10}H_{24}Pb = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot Pb(C_2H_5)_3$. *B.* Aus Triäthylbleibromid und sek.-Butyl-magnesiumbromid (GRÜTTNER, KRAUSE, *B.* **50**, 579; *A.* **415**, 358). — Kp_{13}: 103°. D_4^{15}: 1,5360; D_4^{20}: 1,5314. n_α^{20}: 1,5138; n_D^{20}: 1,5186 bezw. 1,5195; $n_\alpha^{15,0}$: 1,5160; $n_D^{15,0}$: 1,5209; $n_\beta^{15,0}$: 1,5331; $n_\gamma^{15,0}$: 1,5439.

Diäthyl-propyl-sek.-butyl-plumban, Blei-diäthyl-propyl-sek.-butyl $C_{11}H_{26}Pb$ = $CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot Pb(C_2H_5)_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3$. *B.* Man setzt Triäthylpropylplumban in Äther bei —75° mit Brom um und behandelt das Reaktionsprodukt mit sek.-Butyl-magnesiumbromid (GRÜTTNER, KRAUSE, *B.* **50**, 579; *A.* **415**, 358). — $Kp_{14,5}$: 115,5°. $D_4^{20,1}$: 1,4962. $n_\alpha^{20,1}$: 1,5124; $n_D^{20,1}$: 1,5170; $n_\beta^{20,1}$: 1,5290; $n_\gamma^{20,1}$: 1,5394.

3. ***Isobutylplumban*** $C_4H_{12}Pb = (CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot PbH_3$.

Trimethylisobutylplumban, Bleitrimethylisobutyl $C_7H_{18}Pb = (CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot Pb(CH_3)_3$. *B.* Aus Isobutylmagnesiumchlorid und Trimethylbleichlorid oder -bromid (GRÜTTNER, KRAUSE, *B.* **49**, 1131; *A.* **415**, 356). — Kp_{15}: 58—59° (unkorr.); Kp_{769}: 165—166° (korr.). D_4^{20}: 1,6716. n_α^{20}: 1,4979; n_D^{20}: 1,5026.

Dimethyläthylisobutylplumban, Bleidimethyläthylisobutyl $C_8H_{20}Pb = (CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot Pb(CH_3)_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Man behandelt Trimethyläthylplumban in Äther bei —75° mit

Brom und setzt das Reaktionsprodukt mit Isobutylmagnesiumchlorid um (GRÜTTNER, KRAUSE, *B.* **50**, 205; *A.* **415**, 356). — Kp_{13}: 74°. D_4^{20}: 1,6240. $n_\alpha^{20,7}$: 1,5033; $n_D^{20,7}$: 1,5078; $n_\beta^{20,7}$: 1,5198; $n_\gamma^{20,7}$: 1,5301.

Methyldiäthylisobutylplumban, Bleimethyldiäthylisobutyl $C_9H_{22}Pb = (CH_3)_2CH\cdot CH_2\cdot Pb(CH_3)(C_2H_5)_2$. *B.* Man setzt Triäthylisobutylplumban in Äther bei —75° mit Brom um und behandelt das so gewonnene Diäthylisobutylbleibromid mit Methylmagnesiumchlorid (GRÜTTNER, KRAUSE, *B.* **50**, 206; *A.* **415**, 356). — Kp_{13}: 87°. D_4^{20}: 1,5812. n_α^{20}: 1,5071; n_D^{20}: 1,5117.

Triäthylisobutylplumban, Bleitriäthylisobutyl $C_{10}H_{24}Pb = (CH_3)_2CH\cdot CH_2\cdot Pb(C_2H_5)_3$. *B.* Aus Isobutylmagnesiumchlorid und Triäthylbleichlorid (GRÜTTNER, KRAUSE, *B.* **49**, 1133; *A.* **415**, 356). — Kp_{16}: 108,2°. D_4^{20}: 1,5313. n_α^{20}: 1,5082; n_D^{20}: 1,5127.

Diäthylpropylisobutylplumban, Bleidiäthylpropylisobutyl $C_{11}H_{26}Pb = (CH_3)_2CH\cdot CH_2\cdot Pb(C_2H_5)_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_3$. *B.* Man setzt Triäthylisobutylplumban in Äther bei —75° mit Brom um und behandelt das Reaktionsprodukt mit Propylmagnesiumchlorid (GRÜTTNER, KRAUSE, *B.* **50**, 208; *A.* **415**, 356). — Kp_{13}: 110°. D_4^{20}: 1,4890. $n_\alpha^{20,0}$: 1,5075; $n_D^{20,0}$: 1,5120; $n_\beta^{20,0}$: 1,5235; $n_\gamma^{20,0}$: 1,5336; n_α^{20}: 1,5070; n_D^{20}: 1,5115.

Tripropylisobutylplumban, Bleitripropylisobutyl $C_{13}H_{30}Pb = (CH_3)_2CH\cdot CH_2\cdot Pb(CH_2\cdot CH_2\cdot CH_3)_3$. *B.* Aus Tripropylbleibromid und Isobutylmagnesiumchlorid; Reinigung durch Destillation mit Wasserdampf (GRÜTTNER, KRAUSE, *B.* **50**, 285; *A.* **415**, 356). — $D_4^{22,6}$: 1,4034. $n_\alpha^{22,6}$: 1,5024; $n_D^{22,6}$: 1,5067; $n_\beta^{22,6}$: 1,5177; $n_\gamma^{22,6}$: 1,5272.

Dimethyldiisobutylplumban, Bleidimethyldiisobutyl $C_{10}H_{24}Pb = [(CH_3)_2CH\cdot CH_2]_2Pb(CH_3)_2$. *B.* Aus Dimethylbleidichlorid und Isobutylmagnesiumchlorid (GRÜTTNER, KRAUSE, *B.* **49**, 1549; *A.* **415**, 356). — Kp_{13}: 95,5—96°. D_4^{20}: 1,5048. n_α^{20}; 1,4979; n_D^{20}: 1,5024.

Diäthyldiisobutylplumban, Bleidiäthyldiisobutyl $C_{12}H_{28}Pb = [(CH_3)_2CH\cdot CH_2]_2Pb(C_2H_5)_2$. *B.* Aus Diäthylbleidichlorid und Isobutylmagnesiumchlorid in Äther (GRÜTTNER, KRAUSE, *B.* **49**, 1550; *A.* **415**, 356). — Kp_{13}: 118°. D_4^{20}: 1,4440. n_α^{20}: 1,5043; n_D^{20}: 1,5086.

Methyltriisobutylplumban, Bleimethyltriisobutyl $C_{13}H_{30}Pb = [(CH_3)_2CH\cdot CH_2]_3Pb\cdot CH_3$. *B.* Aus Methylmagnesiumhalogenid und Triisobutylbleibromid (GRÜTTNER, KRAUSE, *B.* **50**, 284; *A.* **415**, 356). — Kp_{12}: 121° (geringe Zersetzung). D_4^{20}: 1,3973. n_α^{20}: 1,4986; n_D^{20}: 1,5030.

Äthyltriisobutylplumban, Bleiäthyltriisobutyl $C_{14}H_{32}Pb = [(CH_3)_2CH\cdot CH_2]_3Pb\cdot C_2H_5$. *B.* Aus Triisobutylbleibromid und Äthylmagnesiumchlorid oder durch Behandlung des Diäthyldiisobutylplumbans mit Brom und Umsetzung des Reaktionsproduktes mit Isobutylmagnesiumchlorid (GRÜTTNER, KRAUSE, *B.* **50**, 284; *A.* **415**, 358). — D_4^{20}: 1,3778. $n_\alpha^{22,1}$: 1,5013; $n_D^{22,1}$: 1,5055; $n_\beta^{22,1}$: 1,5164; $n_\gamma^{22,1}$: 1,5257.

Propyltriisobutylplumban, Bleipropyltriisobutyl $C_{15}H_{34}Pb = [(CH_3)_2CH\cdot CH_2]_3Pb\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_3$. *B.* Aus Propylmagnesiumhalogenid und Triisobutylbleibromid (GRÜTTNER, KRAUSE, *B.* **50**, 284; *A.* **415**, 358). — D_4^{20}: 1,3501. $n_\alpha^{19,6}$: 1,5015; $n_D^{19,6}$: 1,5056; $n_\beta^{19,6}$: 1,5163; $n_\gamma^{19,6}$: 1,5255.

Tetraisobutylplumban, Bleitetraisobutyl, Tetraisobutylblei $C_{16}H_{36}Pb = [(CH_3)_2CH\cdot CH_2]_4Pb$. *B.* Aus Isobutylmagnesiumchlorid und $PbCl_2$ (GRÜTTNER, KRAUSE, *B.* **50**, 282; *A.* **415**, 358). — Blättchen. F: —23° (korr.). $D_4^{20,2}$: 1,3240. $n_\alpha^{20,2}$: 1,5000; $n_D^{20,2}$: 1,5042; $n_\beta^{20,2}$: 1,5146; $n_\gamma^{20,2}$: 1,5238.

5. Verbindungen $C_5H_{14}Pb = C_5H_{11}\cdot PbH_3$.

1. ***n-Amyl-plumban*** $C_5H_{14}Pb = CH_3\cdot[CH_2]_4\cdot PbH_3$.

Triäthyl-n-amyl-plumban, Blei-triäthyl-n-amyl $C_{11}H_{26}Pb = CH_3\cdot[CH_2]_4\cdot Pb(C_2H_5)_3$. *B.* Man behandelt Triäthyl-[ε-brom-n-amyl]-plumban mit $C_2H_5\cdot MgBr$ und setzt das erhaltene Reaktionsprodukt mit Wasser um (GRÜTTNER, KRAUSE, *B.* **49**, 2674; *A.* **415**, 356). Aus n-Amyl-magnesiumbromid und Triäthylbleibromid (GR., KR.). — Unangenehm riechende Flüssigkeit. Kp_{15}: 121°. D_4^{20}: 1,4815 bezw. 1,4823. n_α^{20}: 1,5052; n_D^{20}: 1,5095 bezw. 1,5097.

Triäthyl-[ε-brom-n-amyl]-plumban, Blei-triäthyl-[ε-brom-n-amyl] $C_{11}H_{25}BrPb = CH_2Br\cdot[CH_2]_4\cdot Pb(C_2H_5)_3$. *B.* Aus $C_2H_5\cdot MgBr$ und Diäthyl-[ε-brom-n-amyl]-bleibromid

(GRÜTTNER, KRAUSE, *B.* **49**, 2672; *A.* **415**, 360). — Öl. Kp_{13}: 166,8°. D_4^{20}: 1,6851. n_α^{20}: 1,5329; n_D^{20}: 1,5374.

2. ***sek.-n-Amyl-plumban*** $C_5H_{14}Pb = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot PbH_3$.

Dimethyl-äthyl-sek.-n-amyl-plumban, Blei-dimethyl-äthyl-sek.-n-amyl $C_9H_{22}Pb = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot Pb(CH_3)_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Man setzt Trimethyläthylplumban in Äther bei —75° mit Brom um und behandelt das Reaktionsprodukt mit sek.-n-Amylmagnesiumbromid (GRÜTTNER, KRAUSE, *B.* **50**, 578; *A.* **415**, 358). — Kp_{15}: 90°. D_4^{20}: 1,5669. $n_\alpha^{20,0}$: 1,5068; $n_D^{20,0}$: 1,5114; $n_\beta^{20,0}$: 1,5234; $n_\gamma^{20,0}$: 1,5340.

Triäthyl-sek.-n-amyl-plumban, Blei-triäthyl-sek.-n-amyl $C_{11}H_{26}Pb = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot Pb(C_2H_5)_3$. *B.* Aus Triäthylbleibromid und sek.-n-Amyl-magnesiumbromid (GRÜTTNER, KRAUSE, *B.* **50**, 580; *A.* **415**, 358). — Kp_{17}: 121,0°. D_4^{21}: 1,4906. $n_\alpha^{21,0}$: 1,5107; $n_D^{21,0}$: 1,5154; $n_\beta^{21,0}$: 1,5272; $n_\gamma^{21,0}$: 1,5371.

Diäthyl-propyl-sek.-n-amyl-plumban, Blei-diäthyl-propyl-sek.-n-amyl $C_{12}H_{28}Pb = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot Pb(C_2H_5)_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3$. *B.* Man setzt Triäthylpropylplumban in Äther bei —75° mit Brom um und behandelt das so erhaltene Diäthylpropylbleibromid mit sek.-n-Amyl-magnesiumchlorid (GRÜTTNER, KRAUSE, *B.* **50**, 580; *A.* **415**, 358). — Kp_{12}: 121°. D_4^{20}: 1,4548. $n_\alpha^{19,4}$: 1,5095; $n_D^{19,4}$: 1,5139; $n_\beta^{19,4}$: 1,5255; $n_\gamma^{19,4}$: 1,5357.

3. ***Isoamylplumban*** $C_5H_{14}Pb = C_5H_{11} \cdot PbH_3$.

Trimethylisoamylplumban, Bleitrimethylisoamyl $C_8H_{20}Pb = C_5H_{11} \cdot Pb(CH_3)_3$. *B.* Aus Isoamylmagnesiumchlorid oder -bromid und Trimethylbleichlorid oder -bromid (GRÜTTNER, KRAUSE, *B.* **49**, 1131). — Kp_{13}: 70°. $D_4^{21,4}$: 1,5241. $n_D^{20,3}$: 1,4926.

Dimethyläthylisoamylplumban, Bleidimethyläthylisoamyl $C_9H_{22}Pb = C_5H_{11} \cdot Pb(CH_3)_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Man setzt Trimethyläthylplumban in Äther bei —75° mit Brom um und behandelt das so gewonnene Dimethyläthylbleibromid mit Isoamylmagnesiumchlorid (GRÜTTNER, KRAUSE, *B.* **50**, 206; *A.* **415**, 356). — Kp_{14}: 92°. D_4^{20}: 1,5595. $n_\alpha^{21,7}$: 1,5008; $n_D^{21,7}$: 1,5052; $n_\beta^{21,7}$: 1,5166; $n_\gamma^{21,7}$: 1,5265.

Methyldiäthylisoamylplumban, Bleimethyldiäthylisoamyl $C_{10}H_{24}Pb = C_5H_{11} \cdot Pb(CH_3)(C_2H_5)_2$. *B.* Man setzt Triäthylisoamylplumban mit Brom bei —75° um und behandelt das so gewonnene Diäthylisoamylbleibromid mit $CH_3 \cdot MgCl$ (GRÜTTNER, KRAUSE, *B.* **50**, 207; *A.* **415**, 356). — $Kp_{15,5}$: 106°. D_4^{20}: 1,5228. $n_\alpha^{20,6}$: 1,5034; $n_D^{20,6}$: 1,5078; $n_\beta^{20,6}$: 1,5192; $n_\gamma^{20,6}$: 1,5293.

Triäthylisoamylplumban, Bleitriäthylisoamyl $C_{11}H_{26}Pb = C_5H_{11} \cdot Pb(C_2H_5)_3$. *B.* Aus Isoamylmagnesiumchlorid oder -bromid und Triäthylbleichlorid (GRÜTTNER, KRAUSE, *B.* **49**, 1133; *A.* **415**, 356). — Kp_{13}: 114,5° bezw. 118°. D_4^{20}: 1,4835. n_α^{21}: 1,5055; n_D^{21}: 1,5099; n_D^{21}: 1,5118.

Dimethylpropylisoamylplumban, Bleidimethylpropylisoamyl $C_{10}H_{24}Pb = C_5H_{11} \cdot Pb(CH_3)_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3$. *B.* Man setzt Trimethylpropylplumban mit Brom bei —75° um und behandelt das so gewonnene Dimethylpropylbleibromid mit Isoamylmagnesiumchlorid (GRÜTTNER, KRAUSE, *B.* **50**, 207; *A.* **415**, 356). — Kp_{15}: 105°. D_4^{20}: 1,5047. n_α^{23}: 1,4977; n_D^{23}: 1,5020; n_β^{23}: 1,5131; n_γ^{23}: 1,5225.

Methyläthylpropylisoamylplumban, Bleimethyläthylpropylisoamyl $C_{11}H_{26}Pb = C_5H_{11} \cdot Pb(CH_3)(C_2H_5) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3$. *B.* Durch Einw. von Brom auf Diäthylpropylisoamylplumban in Äther bei —75° und Umsetzung des Reaktionsproduktes mit $CH_3 \cdot MgCl$ (GRÜTTNER, KRAUSE, *B.* **50**, 209; *A.* **415**, 356). — Kp_{15}: 115°. D_4^{20}: 1,4801. $n_\alpha^{21,0}$: 1,5019; $n_D^{21,0}$: 1,5064; $n_\beta^{21,0}$: 1,5175; $n_\gamma^{21,0}$: 1,5272.

Diäthylpropylisoamylplumban, Bleidiäthylpropylisoamyl $C_{12}H_{28}Pb = C_5H_{11} \cdot Pb(C_2H_5)_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3$. *B.* Man setzt Triäthylpropylplumban in Äther bei —75° mit Brom um und behandelt das so gewonnene Diäthylpropylbleibromid mit Isoamylmagnesiumchlorid (GRÜTTNER, KRAUSE, *B.* **50**, 208; *A.* **415**, 356). — Kp_{15}: 127,5°. D_4^{20}: 1,4411. $n_\alpha^{22,1}$: 1,5022; $n_D^{22,1}$: 1,5066; $n_\beta^{22,1}$: 1,5176; $n_\gamma^{22,1}$: 1,5272.

Tripropylisoamylplumban, Bleitripropylisoamyl $C_{14}H_{32}Pb = C_5H_{11} \cdot Pb(CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3)_3$. *B.* Aus Tripropylbleibromid und Isoamylmagnesiumchlorid; Reinigung durch Destillation mit Wasserdampf (GRÜTTNER, KRAUSE, *B.* **50**, 285; *A.* **415**, 358). — D_4^{20}: 1,3819. $n_\alpha^{21,0}$: 1,5005; $n_D^{21,0}$: 1,5047; $n_\beta^{21,0}$: 1,5154; $n_\gamma^{21,0}$: 1,5246.

Äthylpropylbutylisoamylplumban, Bleiäthylpropylbutylisoamyl $C_{14}H_{32}Pb = C_5H_{11} \cdot Pb(C_2H_5)(CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3$. *B.* Aus Methyläthylpropylbutyl-

plumban durch Einw. von Brom in Äther bei —75° und darauffolgende Umsetzung mit Isoamylmagnesiumchlorid (GRÜTTNER, KRAUSE, *B.* **50**, 209; *A.* **415**, 358). — Kp_{14}: 144°. D_4^{20}: 1,3730. n_α^{20}: 1,4994; n_D^{20}: 1,5035; $n_D^{21,5}$: 1,5028.

Dimethyl-sek.-butyl-isoamyl-plumban, Blei-dimethyl-sek.-butyl-isoamyl $C_{11}H_{26}Pb = C_5H_{11}\cdot Pb(CH_3)_2\cdot CH(CH_3)\cdot CH_2\cdot CH_3$. *B.* Man setzt Trimethylbleibromid mit sek.-Butyl-magnesiumbromid um, behandelt das hierbei erhaltene (nicht in reinem Zustand isolierte) Trimethyl-sek.-butyl-plumban mit Brom in Äther bei —75° und setzt das Reaktionsprodukt mit Isoamylmagnesiumchlorid um (GRÜTTNER, KRAUSE, *B.* **50**, 580; *A.* **415**, 358). — Kp_{14}: 111,5—112,5°. D_4^{20}: 1,4712. $n_\alpha^{22,0}$: 1,5013; $n_D^{22,0}$: 1,5057; $n_\beta^{22,0}$: 1,5169; $n_\gamma^{22,0}$: 1,5268.

Diäthylisobutylisoamylplumban, Bleidiäthylisobutylisoamyl $C_{13}H_{30}Pb = C_5H_{11}\cdot Pb(C_2H_5)_2\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Man setzt Triäthylisobutylplumban in Äther bei —75° mit Brom um und behandelt das Reaktionsprodukt mit Isoamylmagnesiumchlorid (GRÜTTNER, KRAUSE, *B.* **50**, 208). — Kp_{14}: 131°. D_4^{20}: 1,3994. n_α^{20}: 1,5006; n_D^{20}: 1,5050.

Triisobutylisoamylplumban, Bleitriisobutylisoamyl $C_{17}H_{38}Pb = C_5H_{11}\cdot Pb[CH_2\cdot CH(CH_3)_2]_3$. *B.* Aus Triisobutylbleibromid und Isoamylmagnesiumhalogenid (GRÜTTNER, KRAUSE, *B.* **50**, 284; *A.* **415**, 358). — D_4^{20}: 1,2981. $n_\alpha^{20,6}$: 1,4970; $n_D^{20,6}$: 1,5010; $n_\beta^{20,6}$: 1,5112; $n_\gamma^{20,6}$: 1,5199.

Dimethyldiisoamylplumban, Bleidimethyldiisoamyl $C_{12}H_{28}Pb = (C_5H_{11})_2Pb(CH_3)_2$. *B.* Aus Dimethylbleidichlorid und Isoamylmagnesiumchlorid (GRÜTTNER, KRAUSE, *B.* **49**, 1549; *A.* **415**, 356). — Kp_{13}: 122—123°. D_4^{20}: 1,4302. n_α^{20}: 1,4963; n_D^{20}: 1,5005.

Diäthyldiisoamylplumban, Bleidiäthyldiisoamyl $C_{14}H_{32}Pb = (C_5H_{11})_2Pb(C_2H_5)_2$. *B.* Aus Diäthylbleidichlorid und Isoamylmagnesiumbromid (GRÜTTNER, KRAUSE, *B.* **49**, 1550; *A.* **415**, 358). — Kp_{13}: 142°. D_4^{20}: 1,3757. n_α^{20}: 1,5000; n_D^{20}: 1,5041.

Äthylpropyldiisoamylplumban, Bleiäthylpropyldiisoamyl $C_{15}H_{34}Pb = (C_5H_{11})_2Pb(C_2H_5)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_3$. *B.* Durch Einw. von Brom auf Diäthyldiisoamylplumban bei —75° in Äther und Umsetzung des Reaktionsproduktes mit Propylmagnesiumchlorid (GRÜTTNER, KRAUSE, *B.* **50**, 208; *A.* **415**, 358). — Kp_{13}: 145,5°. D_4^{20}: 1,3552. n_α^{20}: 1,4992; n_D^{20}: 1,5034.

Methyltriisoamylplumban, Bleimethyltriisoamyl $C_{16}H_{36}Pb = (C_5H_{11})_3Pb\cdot CH_3$. *B.* Aus Triisoamylbleibromid und $CH_3\cdot MgCl$ (GRÜTTNER, KRAUSE, *B.* **50**, 281; *A.* **415**, 358). — D_4^{20}: 1,3153. n_α^{22}: 1,4923; n_D^{22}: 1,4962; n_β^{22}: 1,5061; n_γ^{22}: 1,5148.

Äthyltriisoamylplumban, Bleiäthyltriisoamyl $C_{17}H_{38}Pb = (C_5H_{11})_3Pb\cdot C_2H_5$. *B.* Aus Triisoamylbleibromid und $C_2H_5\cdot MgCl$ (GRÜTTNER, KRAUSE, *B.* **50**, 281; *A.* **415**, 358). — D_4^{20}: 1,2918. $n_\alpha^{19,6}$: 1,4943; $n_D^{19,6}$: 1,4983; $n_\beta^{19,6}$: 1,5082; $n_\gamma^{19,6}$: 1,5167.

Propyltriisoamylplumban, Bleipropyltriisoamyl $C_{18}H_{40}Pb = (C_5H_{11})_3Pb\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_3$. *B.* Aus Triisoamylbleibromid und Propylmagnesiumchlorid (GRÜTTNER, KRAUSE, *B.* **50**, 282; *A.* **415**, 358). — D_4^{20}: 1,2756. n_α^{22}: 1,4932; n_D^{22}: 1,4970; n_β^{22}: 1,5070; n_γ^{22}: 1,5154.

Isobutyltriisoamylplumban, Bleiisobutyltriisoamyl $C_{19}H_{42}Pb = (C_5H_{11})_3Pb\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Aus Triisoamylbleibromid und Isobutylmagnesiumchlorid (GRÜTTNER, KRAUSE, *B.* **50**, 282; *A.* **415**, 358). — D_4^{20}: 1,2516. $n_\alpha^{19,5}$: 1,4924; $n_D^{19,5}$: 1,4962; $n_\beta^{19,5}$: 1,5060; $n_\gamma^{19,5}$: 1,5143.

Tetraisoamylplumban, Bleitetraisoamyl, Tetraisoamylblei $C_{20}H_{44}Pb = (C_5H_{11})_4Pb$. *B.* Man behandelt Isoamylmagnesiumchlorid in Äther mit $PbCl_2$ unter Kühlung, zersetzt das Reaktionsprodukt mit Wasser, läßt Brom in äther. Lösung bei —75° einwirken und setzt das Reaktionsprodukt mit Isoamylmagnesiumchlorid um (GRÜTTNER, KRAUSE, *B.* **50**, 280; *A.* **415**, 358). — Erstarrt beim Eintropfen in Essigester von —75° krystallinisch. D_4^{20}: 1,2337. $n_\alpha^{20,5}$: 1,4908; $n_D^{20,5}$: 1,4946; $n_\beta^{20,5}$: 1,5040; $n_\gamma^{20,5}$: 1,5123.

b) Verbindung $C_nH_{2n-1}\cdot PbH_3$.

Allylplumban $C_3H_8Pb = CH_2{:}CH\cdot CH_2\cdot PbH_3$.

Triäthylallylplumban, Bleitriäthylallyl $C_9H_{20}Pb = CH_2{:}CH\cdot CH_2\cdot Pb(C_2H_5)_3$. *B.* Aus Triäthylbleibromid und Allylmagnesiumchlorid in Äther (GRÜTTNER, KRAUSE, *A.* **415**, 351 Anm. 1, 360). — Kp_{13}: 92,5°. D_4^{20}: 1,6085; $D_4^{22,0}$: 1,6057. n_α^{20}: 1,5363; n_D^{20}: 1,5423; $n_D^{22,0}$: 1,5410.

B. Verbindung, die zweimal die Gruppe PbH_3 enthält.

α.ε-Diplumbyl-pentan $C_5H_{16}Pb_2 = H_3Pb \cdot [CH_2]_5 \cdot PbH_3$.

α.ε-Bis-trimethylplumbyl-pentan $C_{11}H_{28}Pb_2 = (CH_3)_3Pb \cdot [CH_2]_5 \cdot Pb(CH_3)_3$. *B.* Aus Pentamethylen-bis-magnesiumchlorid und Trimethylbleibromid in Äther (GRÜTTNER, KRAUSE, *B.* **50**, 1557; *A.* **415**, 360). — Kp_{14}: 166,5°. D_4^{20}: 1,9481. n_α^{20}: 1,5503; n_D^{20}: 1,5556; $n_D^{17,5}$: 1,5571.

C. Verbindung, die außer der Gruppe PbH_3 die Gruppe SnH_3 enthält.

ε-Stannyl-α-plumbyl-pentan $C_5H_{16}PbSn = H_3Sn \cdot [CH_2]_5 \cdot PbH_3$.

ε-Trimethylstannyl-α-trimethylplumbyl-pentan $C_{11}H_{28}PbSn = (CH_3)_3Sn \cdot [CH_2]_5 \cdot Pb(CH_3)_3$. *B.* Aus der Magnesiumverbindung des Trimethyl-[ε-brom-n-amyl]-stannans und Trimethylbleibromid in Äther (GRÜTTNER, KRAUSE, *B.* **50**, 1557). — Dickflüssiges Öl. $Kp_{17,5}$: 162°. $D_4^{22,2}$: 1,6482. $n_\alpha^{22,2}$: 1,5182; $n_D^{22,2}$: 1,5228; $n_\beta^{22,2}$: 1,5345; $n_\gamma^{22,2}$: 1,5447.

2. Verbindungen, die vom Typus $R \cdot PbH_2 \cdot OH$ ableitbar sind.

1. Verbindung $CH_6OPb = CH_3 \cdot PbH_2 \cdot OH$.

Trimethylbleihydroxyd $C_3H_{10}OPb = (CH_3)_3Pb \cdot OH$ *(S. 639)*. *B.* Das Chlorid entsteht beim Einleiten von 1 Mol Chlor in eine Lösung von Tetramethylplumban in Essigester unter Kühlung mit fester Kohlensäure, so daß die Temperatur nicht über —60° steigt; analog entsteht das Bromid (GRÜTTNER, KRAUSE, *B.* **49**, 1422, 1425). — Beim Einleiten von Chlor in eine Lösung von Trimethylbleichlorid in Essigester zwischen —40° und —10° entsteht Dimethylbleidichlorid; analog reagiert Trimethylbleibromid mit Brom. Aus Trimethylbleibromid und Pentamethylen-bis-magnesiumchlorid entsteht α.ε-Bis-trimethylplumbyl-pentan (GR., KR., *B.* **50**, 1557).

Salze. $C_3H_9Pb \cdot Cl$. Nadeln (aus Essigester). Sublimiert unzersetzt bei ca. 190°. Ist das beständigste und schwerst lösliche aller Trialkylbleihalogenide. Fast unlöslich in Petroläther, sehr wenig löslich in Äther, leichter löslich in Essigester, sehr leicht löslich in Alkohol. — $C_3H_9Pb \cdot Br$. Prismen (aus Essigester), Nadeln (aus Äther). F: 133°.

2. Verbindung $C_2H_8OPb = C_2H_5 \cdot PbH_2 \cdot OH$.

Triäthylbleihydroxyd $C_6H_{16}OPb = (C_2H_5)_3Pb \cdot OH$ *(S. 640)*. *B.* Das Chlorid entsteht beim Einleiten von 1 Mol Chlor in eine Lösung von Tetraäthylplumban in Essigester bei —70°; analog entsteht das Bromid (GRÜTTNER, KRAUSE, *B.* **49**, 1426; vgl. auch TAFEL, *B.* **44**, 336). — Das Chlorid bezw. Bromid verhält sich gegen Chlor bezw. Brom wie das entsprechende Salz des Trimethylbleihydroxyds (GR., KR.). Das Bromid liefert mit $C_2H_5 \cdot MgBr$ in Essigester Tetraäthylplumban (GR., KR.).

Salze. $C_6H_{15}Pb \cdot Cl$. Nadeln (aus Äther). Färbt sich bei 120° braun, sintert von 172° ab unter Zersetzung (GR., KR.). Leicht löslich in Essigester. — $C_6H_{15}Pb \cdot Br$. Riecht unangenehm (T.). Nadeln (aus Äther + Benzin). F: 103—104° (Zers.) (GR., KR.). Beim Erwärmen in Lösung entsteht $PbBr_2$ (GR., KR.).

3. Verbindungen $C_3H_{10}OPb = C_3H_7 \cdot PbH_2 \cdot OH$.

1. *Verbindung* $C_3H_{10}OPb = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot PbH_2 \cdot OH$.

Tripropylbleihydroxyd $C_9H_{22}OPb = (CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2)_3Pb \cdot OH$. *B.* Man setzt $PbCl_2$ mit Propylmagnesiumjodid in siedendem Äther um, zersetzt das Reaktionsprodukt mit Wasser und behandelt es in äther. Lösung mit HCl, wobei Tripropylbleichlorid entsteht (PFEIFFER, TRUSKIER, DISSELKAMP, *B.* **49**, 2446). Das Chlorid entsteht beim Einleiten von 1 Mol Chlor

in eine Lösung von Tetrapropylplumban in Essigester bei —70° (GRÜTTNER, KRAUSE, *B.* **49**, 1427). Durch Einw. von Ag_2O auf eine wäßr. Suspension von Tripropylbleichlorid erhält man eine wäßr. Lösung von Tripropylbleihydroxyd (PF., TR., D.). — Die wäßr. Lösung von Tripropylbleihydroxyd reagiert alkalisch, zieht aus der Luft Kohlensäure an und liefert mit Säuren die entsprechenden Salze (PF., TR., D.).

Salze. $C_9H_{21}Pb\cdot Cl$. Krystalle (aus Benzin). Wird bei 123—125° gelb und schmilzt bei ca. 135° (GR., KR.); F: 137° (Zers.) (PF., TR., D.). Schwer löslich in Wasser, leichter in Alkohol, Äther, Chloroform, Ligroin und Benzol (PF., TR., D.); sehr leicht löslich in allen organischen Lösungsmitteln (GR., KR.). — $C_9H_{21}Pb\cdot Br$. Nadeln (aus Ligroin). F: 81—82° (PF., TR., D.). — $(C_9H_{21}Pb)_2SO_4$. Krystallinisch. Zersetzt sich beim Erhitzen ohne zu schmelzen (PF., TR., D.). Fast unlöslich in organischen Lösungsmitteln, etwas löslich in Wasser. Leicht löslich in konz. Schwefelsäure, durch die es langsam zersetzt wird. — $C_9H_{21}\cdot Pb\cdot O\cdot CO\cdot CH_3$. Krystalle (aus Äther), Nadeln (aus Ligroin). F: 116° (PF., TR., D.). Löslich in organischen Lösungsmitteln.

2. ***Verbindung*** $C_3H_{10}OPb = (CH_3)_2CH\cdot PbH_2\cdot OH$.

Triisopropylbleihydroxyd $C_9H_{22}OPb = [(CH_3)_2CH]_3Pb\cdot OH$. *B.* Man erhält das Chlorid, wenn man Aceton in verdünnter schwefelsaurer Lösung unter Luftabschluß an Bleikathoden reduziert, das hierbei erhaltene rote Öl in Essigesterlösung mit Sauerstoff schüttelt, filtriert, das Filtrat durch Schütteln mit verdünnten Säuren von basischen Bestandteilen befreit und das so gewonnene (Tetraisopropylplumban enthaltende?) Öl mit konz. Salzsäure umsetzt; das Jodid entsteht in geringer Menge, wenn man das obengenannte rote Öl mit alkoh. Jodlösung behandelt (TAFEL, *B.* **44**, 331, 335). Das Chlorid entsteht auch durch Umsetzung von Zinkdiisopropyl mit $PbCl_2$ und Behandlung des Reaktionsproduktes mit verd. Salzsäure (T.).

Salze. $C_9H_{21}Pb\cdot Cl$. Fast farblose, wenig beständige Krystalle (aus Petroläther). Riecht unangenehm und reizt zu Tränen. Sintert zwischen 170° und 190° unter Graufärbung. Löslich in Alkohol, Äther und Essigester, schwer in Wasser. Flüchtig mit Wasserdampf. — $C_9H_{21}Pb\cdot I$. Hellgelbe, unangenehm metallisch riechende Nadeln (aus verd. Alkohol). Leicht löslich in Alkohol, Äther und Chloroform. Zerfällt schnell unter Bildung von PbI_2.

4. Verbindungen $C_4H_{12}OPb = C_4H_9\cdot PbH_2\cdot OH$.

1. ***Verbindung*** $C_4H_{12}OPb = CH_3\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot PbH_2\cdot OH$.

Tributylbleihydroxyd $C_{12}H_{28}OPb = (CH_3\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2)_3Pb\cdot OH$. *B.* Das Chlorid entsteht aus Butylmagnesiumjodid und $PbCl_2$ in äther. Lösung bei nacheinanderfolgender Behandlung des Reaktionsproduktes mit Wasser und HCl (PFEIFFER, TRUSKIER, DISSELKAMP, *B.* **49**, 2447). Eine Lösung des Tributylbleihydroxyds erhält man durch Einw. von Ag_2O auf Tributylbleichlorid in verd. Alkohol (PF., TR., D.). — Die Lösung der freien Base reagiert stark alkalisch und zieht Kohlensäure an.

$C_{12}H_{27}Pb\cdot Cl$. Nadeln (aus Ligroin). F: 109—111°. Die Löslichkeit ist ähnlich der des Tripropylbleichlorids. — Bromid. Krystalle (aus Äther oder Ligroin).

2. ***Verbindung*** $C_4H_{12}OPb = CH_3\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)\cdot PbH_2\cdot OH$.

Tri-sek.-butyl-bleihydroxyd $C_{12}H_{28}OPb = [CH_3\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)]_3Pb\cdot OH$. *B.* Das Chlorid entsteht, wenn man Methyläthylketon in verdünnter schwefelsaurer Lösung unter Luftabschluß an einer Bleikathode reduziert und das hierbei entstehende rote Öl in Chloroform-Lösung mit Chlor behandelt (RENGER, *B.* **44**, 337). — $C_{12}H_{27}Pb\cdot Cl$. Hellgelbe, sehr unangenehm riechende Nadeln (aus verd. Alkohol). F: ca. 130° (Zers.). Leicht löslich in Alkohol, Äther, Essigester und Chloroform.

3. ***Verbindung*** $C_4H_{12}OPb = (CH_3)_2CH\cdot CH_2\cdot PbH_2\cdot OH$.

Triisobutylbleihydroxyd $C_{12}H_{28}OPb = [(CH_3)_2CH\cdot CH_2]_3Pb\cdot OH$. *B.* Das Bromid entsteht durch Einw. von Brom auf Tetraisobutylplumban in äther. Lösung bei —75° (GRÜTTNER, KRAUSE, *B.* **50**, 283).

Salze. $C_{12}H_{27}Pb\cdot Cl$. Nadeln (aus Äther). F: 122° (Zers.). Sehr wenig löslich in kaltem Benzin, schwer in Äther. — $C_{12}H_{27}Pb\cdot Br$. Nadeln (aus Alkohol + Benzin). F: 107—108°. Sehr leicht löslich in Äther, ziemlich leicht in kaltem Benzin. Ist beständiger als Triäthylbleibromid. — Jodid. Gelbe Blättchen (aus Äther). Unbeständig.

5. Verbindungen $C_5H_{14}OPb = C_5H_{11}\cdot PbH_2\cdot OH$.

1. ***Verbindung*** $C_5H_{14}OPb = CH_3\cdot [CH_2]_4\cdot PbH_2\cdot OH$.

Diäthyl-[ε-brom-n-amyl]-bleihydroxyd $C_9H_{21}OBrPb = CH_2Br\cdot [CH_2]_4\cdot Pb(C_2H_5)_2\cdot OH$. *B.* Das Bromid entsteht durch Einw. von Brom auf Diäthyl-cyclopentamethylen-

blei (Syst. No. 4720) in Äther bei —75° (GRÜTTNER, KRAUSE, *B.* **49**, 2671). — $C_9H_{20}BrPb \cdot Br$. Dickflüssiges Öl.

2. ***Verbindung*** $C_5H_{14}OPb = C_5H_{11} \cdot PbH_2 \cdot OH$.

Triisoamylbleihydroxyd $C_{15}H_{34}OPb = (C_5H_{11})_3Pb \cdot OH$ *(S. 640)*. *B.* Das Bromid entsteht durch Einw. von Brom auf Tetraisoamylplumban in Äther bei —75° (GRÜTTNER, KRAUSE, *B.* **50**, 280). — $C_{15}H_{33}Pb \cdot Br$. Nadeln (aus Äther). F: 132—133°; bei langsamem Erhitzen liegt der Schmelzpunkt 2—3° tiefer.

3. Verbindungen, die vom Typus $R \cdot PbH(OH)_2$ bezw. $R \cdot PbHO$ ableitbar sind.

1. Verbindung $CH_6O_2Pb = CH_3 \cdot PbH(OH)_2$ bezw. Anhydroform $CH_4OPb = CH_3 \cdot PbHO$.

Dimethylbleioxyd $C_2H_6OPb = (CH_3)_2PbO$ und seine Salze $(CH_3)_2PbAc_2$. *B.* Das Chlorid entsteht, wenn man in eine Lösung von Tetramethylplumban in Essigester zuerst bei —70° 1 Mol Chlor, dann bei langsam bis auf —10° ansteigender Temperatur weiteres Chlor einleitet; analog entsteht das Bromid (GRÜTTNER, KRAUSE, *B.* **49**, 1423). — Dimethylbleioxyd löst sich in schwachen Säuren, in Ammoniak und in Kalilauge.

Salze. $C_2H_6PbCl_2$. Krystalle (aus Wasser) oder staubfeines, zum Niesen reizendes Pulver (aus Essigester gefällt). Sintert unter Zersetzung bei 155°. Fast unlöslich in den üblichen organischen Lösungsmitteln, schwer löslich in Pyridin, Anilin und Dimethylanilin, leicht in warmem Wasser mit saurer Reaktion. Ist das beständigste aller Dialkylbleidihalogenide. Ist lichtempfindlich. Wird durch Chlor, Wasser oder Alkohol bei Zimmertemperatur nicht verändert. — $C_2H_6PbBr_2$. Krystallpulver. Im Dunkeln einige Tage beständig. Verliert beim Erhitzen im Rohr rasch seine organischen Bestandteile. Zersetzt sich bei Berührung mit 50° warmen Lösungsmitteln unter Äthan-Abspaltung. — $C_2H_6PbI_2$. Gelbe Blättchen. Zersetzt sich bereits bei Zimmertemperatur unter Bildung von PbI_2. — C_2H_6PbS. Weißer Niederschlag. Färbt sich unter Wasser oder beim Erwärmen der trocknen Substanz bald gelb und schwarz.

2. Verbindung $C_2H_8O_2Pb = C_2H_5 \cdot PbH(OH)_2$ bezw. Anhydroform $C_2H_6OPb = C_2H_5 \cdot PbHO$.

Methyläthylbleioxyd $C_3H_8OPb = C_2H_5 \cdot Pb(CH_3)O$ und seine Salze $C_2H_5 \cdot Pb(CH_3)Ac_2$. *B.* Das Dichlorid entsteht, wenn man in eine Lösung von Trimethyläthylplumban in Essigester bei —75° 1 Mol Chlor einleitet und dann, ohne zu kühlen, das Einleiten von Chlor fortsetzt (GRÜTTNER, KRAUSE, *B.* **50**, 209).

$C_3H_8PbCl_2$. Nadeln (aus Wasser oder Alkohol). Schwer löslich in Ammoniak, leicht in Kalilauge, sehr leicht in Pyridin und Dimethylanilin unter starker Erwärmung. Die wäßr. Lösung reagiert schwach sauer. Additionsverbindung mit Pyridin: GR., KR.

Diäthylbleioxyd $C_4H_{10}OPb = (C_2H_5)_2PbO$ bezw. seine Salze $(C_2H_5)_2PbAc_2$. *B.* Das Chlorid entsteht, wenn man in eine Lösung von Tetraäthylplumban in Essigester zuerst bei —70° 1 Mol Chlor, dann bei langsam bis auf —10° ansteigender Temperatur weiteres Chlor einleitet; analog erhält man das Bromid (GRÜTTNER, KRAUSE, *B.* **49**, 1426, 1427; vgl. a. TAFEL, *B.* **44**, 336). Das Chlorid oder Bromid entsteht durch Einleiten von HCl bezw. HBr in die absolut-ätherische Lösung von Diäthyldiphenylplumban (MÖLLER, PFEIFFER, *B.* **49**, 2443, 2444). Das Bromid entsteht auch durch Eintropfen einer Lösung von Brom in Chloroform in die äther. Lösung von Diäthyldiphenylplumban (M., PF.).

Salze. $C_4H_{10}PbCl_2$. Nadeln (aus Wasser), Blättchen (aus Alkohol); färbt sich im Röhrchen zwischen 207° und 220° plötzlich schwarz (GR., KR.). Leicht löslich in warmem Wasser, fast unlöslich in kaltem Äther, Petroläther und Essigester (GR., KR.). Löslich in Pyridin; die Lösung zersetzt sich nach einiger Zeit (M., PF.). Gibt mit Pentamethylen-bis-magnesiumchlorid oder -bromid Diäthyl-cyclopentamethylen-blei (WIERNIK, GRÜTTNER, GRÜTTNER, D. R. P. 313876; *C.* **1919** IV, 738; *Frdl.* **13**, 966). — $C_4H_{10}PbBr_2$. Nadeln (aus Essigester), gelbliche Prismen (aus Alkohol unter teilweiser Zersetzung umkrystallisiert). Zersetzt sich ziemlich schnell (GR., KR.).

3. Verbindungen $C_3H_{10}O_2Pb = C_3H_7 \cdot PbH(OH)_2$ bezw. deren Anhydroformen $C_3H_8OPb = C_3H_7 \cdot PbHO$.

1. *Verbindung* $C_3H_{10}O_2Pb = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot PbH(OH)_2$ bezw. Anhydroform $C_3H_8OPb = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot PbHO$.

Dipropylbleioxyd $C_6H_{14}OPb = (CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2)_2PbO$ und seine Salze $(CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2)_2PbAc_2$. *B.* Das Chlorid entsteht, wenn man in eine Lösung von Tetrapropylplumban in Essigester zuerst bei —70° 1 Mol Chlor, dann bei langsam bis auf —10° ansteigender Temperatur weiteres Chlor einleitet (GRÜTTNER, KRAUSE, *B.* **49**, 1427). — $C_6H_{14}PbCl_2$. Blättchen (aus heißem Alkohol). Wird bei ca. 228° plötzlich schwarz. Schwer löslich in kaltem Essigester, Äther und Benzin, leichter in heißem Alkohol. Ist viel unbeständiger als die anderen Dialkylbleihalogenide. Spaltet bei längerer Berührung mit Wasser oder Alkohol von 30° $PbCl_2$ ab.

2. *Verbindung* $C_3H_{10}O_2Pb = (CH_3)_2CH \cdot PbH(OH)_2$ bezw. Anhydroform $C_3H_8OPb = (CH_3)_2CH \cdot PbHO$.

Diisopropylbleioxyd $C_6H_{14}OPb = [(CH_3)_2CH]_2PbO$ und seine Salze $[(CH_3)_2CH]_2PbAc_2$. *B.* Man erhält die Salze des Diisopropylbleioxyds, wenn man Aceton in verdünnter schwefelsaurer Lösung unter Luftabschluß an Bleikathoden reduziert, das hierbei erhaltene rote Öl in Essigesterlösung mit Sauerstoff schüttelt, filtriert und das Filtrat mit Salzsäure, Bromwasserstoffsäure oder Essigsäure neutralisiert (TAFEL, *B.* **44**, 324, 330, 332). Das Chlorid bezw. Bromid entsteht auch, wenn man das obengenannte rote Öl in Lösung mit Chlor bezw. Brom behandelt (T.). Das Bromid entsteht durch Einw. von Brom auf Tetraisopropylplumban in Äther in der Kälte (GRÜTTNER, KRAUSE, *B.* **50**, 577). — Diisopropylbleioxyd ist in überschüssigem Alkali löslich (T., *B.* **44**, 325).

Salze. $C_6H_{14}PbCl_2$. Hellgelbe, unangenehm riechende Nadeln (aus heißem Alkohol). Sehr wenig löslich in Wasser, leicht in siedendem Alkohol. Zersetzt sich beim Erhitzen und beim Aufbewahren (T.). — $C_6H_{14}PbBr_2$. Unangenehm riechende, gelbliche Nadeln. Leicht löslich in heißem Alkohol und heißem Essigester, weniger in Äther, fast unlöslich in Wasser und CCl_4. Zersetzt sich beim Aufbewahren unter Bildung von $PbBr_2$, beim Erhitzen unter Abscheidung von Blei (T.). — Nitrat. Krystalle. Sehr leicht löslich in Wasser (T.). — $C_6H_{14}PbCrO_4$. Gelb. Löslich in Essigsäure. Ist bei Zimmertemperatur nur kurze Zeit beständig und färbt sich am Licht sehr rasch braun. Verpufft beim Erhitzen; beim Übergießen mit konz. Salzsäure zersetzt es sich unter Feuererscheinung (T.).

4. Verbindungen $C_4H_{12}O_2Pb = C_4H_9 \cdot PbH(OH)_2$ bezw. deren Anhydroformen $C_4H_{10}OPb = C_4H_9 \cdot PbHO$.

1. *Verbindung* $C_4H_{12}O_2Pb = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot PbH(OH)_2$ bezw. Anhydroform $C_4H_{10}OPb = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot PbHO$.

Di-sek.-butyl-bleioxyd $C_8H_{18}OPb = [CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3)]_2PbO$ und seine Salze $[CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3)]_2PbAc_2$. *B.* Das Bromid entsteht, wenn man Methyläthylketon in verd. Schwefelsäure unter Luftabschluß an Bleikathoden reduziert und das hierbei entstehende rote Öl in äther. Lösung unter Kühlung mit Brom versetzt (RENGER, *B.* **44**, 338). — $C_8H_{18}PbBr_2$. Gelbe Nadeln von schwach metallischem Geruch (aus Alkohol). Leicht löslich in heißem Alkohol, löslich in Äther und Chloroform.

2. *Verbindung* $C_4H_{12}O_2Pb = (CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot PbH(OH)_2$ bezw. Anhydroform $C_4H_{10}OPb = (CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot PbHO$.

Äthylisobutylbleioxyd $C_6H_{14}OPb = (CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot Pb(C_2H_5)O$ und seine Salze $(CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot Pb(C_2H_5)Ac_2$. *B.* Das Bromid erhält man durch Behandeln des aus Triäthylisobutylplumban und Brom in Äther bei —75° erhaltenen Diäthylisobutylbleibromids mit Brom in Äther oberhalb —75° (GRÜTTNER, KRAUSE, *B.* **50**, 211). — $C_6H_{14}PbBr_2$. Blättchen (aus warmem Alkohol, unter teilweiser Zersetzung zu $PbBr_2$).

Propylisobutylbleioxyd $C_7H_{16}OPb = (CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot Pb(CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3)O$ und seine Salze $(CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot Pb(CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3)Ac_2$. *B.* Das Chlorid entsteht, wenn man in eine Lösung von Tripropylisobutylplumban in Essigester zuerst bei —75° 1 Mol Chlor, dann bei langsam bis auf —10° ansteigender Temperatur weiteres Chlor einleitet (GRÜTTNER, KRAUSE, *B.* **50**, 285). Das Bromid entsteht aus Äthylpropylisobutylbleibromid und Brom in Äther (GR., KR., *B.* **50**, 211).

Salze. $C_7H_{16}PbCl_2$. Blättchen (aus Alkohol). Ziemlich schwer löslich. Sehr beständig. — $C_7H_{16}PbBr_2$. Blättchen (aus Äther), Nadeln (aus Alkohol). Ziemlich leicht löslich in Äther, sehr leicht in warmem Alkohol.

Diisobutylbleioxyd $C_8H_{18}OPb = [(CH_3)_2CH\cdot CH_2]_2PbO$ und seine Salze $[(CH_3)_2CH\cdot CH_2]_2PbAc_2$. — $C_8H_{18}PbCl_2$. Blättchen (aus Alkohol). Zersetzt sich oberhalb 100° (GRÜTTNER, KRAUSE, *B.* **50**, 283). — $C_8H_{18}PbClBr$. *B.* Durch Einw. von Brom auf Triisobutylbleichlorid in Essigester (GR., KR.). Spieße. Zersetzt sich bei 110°. — $C_8H_{18}PbBr_2$. Gelbe Blättchen (aus Essigester). Zersetzt sich bei 102—103° (GR., KR.). Sehr leicht löslich in Essigester, Alkohol und Äther, sehr wenig in Benzin.

5. Verbindungen $C_5H_{14}O_2Pb = C_5H_{11}\cdot PbH(OH)_2$ bezw. deren Anhydroformen $C_5H_{12}OPb = C_5H_{11}\cdot PbHO$.

1. ***Verbindung*** $C_5H_{14}O_2Pb = CH_3\cdot[CH_2]_4\cdot PbH(OH)_2$ bezw. Anhydroform $C_5H_{12}OPb = CH_3\cdot[CH_2]_4\cdot PbHO$.

Äthyl-[ε-chlor-n-amyl]-bleioxyd $C_7H_{15}OClPb = CH_2Cl\cdot[CH_2]_4\cdot Pb(C_2H_5)O$ und seine Salze $CH_2Cl\cdot[CH_2]_4\cdot Pb(C_2H_5)Ac_2$. *B.* Das Chlorid entsteht, wenn man Chlor in eine Lösung von Diäthyl-cyclopentamethylenplumban (Syst. No. 4720) in Essigester bei —75° einleitet (GRÜTTNER, KRAUSE, *B.* **49**, 2673). — $C_7H_{15}ClPbCl_2$. Nadeln (aus Alkohol). Fast unlöslich in Äther. Verliert beim Aufbewahren bei Zimmertemperatur, schneller beim Erhitzen auf 120° die organischen Bestandteile.

2. ***Verbindung*** $C_5H_{14}O_2Pb = (C_2H_5)_2CH\cdot PbH(OH)_2$ bezw. Anhydroform $C_5H_{12}OPb = (C_2H_5)_2CH\cdot PbHO$.

Bis-diäthylmethyl-bleioxyd $C_{10}H_{22}OPb = [(C_2H_5)_2CH]_2PbO$ und seine Salze $[(C_2H_5)_2CH]_2PbAc_2$. *B.* Man erhält das Bromid in geringer Ausbeute, wenn man Diäthylketon in verdünnter schwefelsaurer Lösung unter Luftabschluß an Bleikathoden reduziert und das hierbei entstehende rote Öl in äther. Lösung mit Brom versetzt (RENGER, *B.* **44**, 338). — $C_{10}H_{22}PbBr_2$. Braungelbe, sehr zersetzliche Krystalle.

3. ***Verbindung*** $C_5H_{14}O_2Pb = C_5H_{11}\cdot PbH(OH)_2$ bezw. Anhydroform $C_5H_{12}OPb = C_5H_{11}\cdot PbHO$.

Äthylisoamylbleioxyd $C_7H_{16}OPb = C_5H_{11}\cdot Pb(C_2H_5)O$ und seine Salze $C_5H_{11}\cdot Pb(C_2H_5)Ac_2$. *B.* Das Chlorid entsteht durch Einleiten von 1 Mol Chlor in eine Lösung von Triäthylisoamylplumban in Essigester bei —75° und weitere Behandlung des entstandenen Diäthylisoamylbleichlorids in Essigester mit Chlor bei langsam ansteigender Temperatur (GRÜTTNER, KRAUSE, *B.* **50**, 210). — $C_7H_{16}PbCl_2$. Blättchen (aus Alkohol). Zersetzt sich bei 128°. Fast unlöslich in Äther, Essigester, Benzin und Wasser.

Propylisoamylbleioxyd $C_8H_{18}OPb = C_5H_{11}\cdot Pb(CH_2\cdot CH_2\cdot CH_3)O$ und seine Salze $C_5H_{11}\cdot Pb(CH_2\cdot CH_2\cdot CH_3)Ac_2$. *B.* Das Chlorid entsteht durch Einleiten von Chlor in eine Lösung von Methylpropylisoamylbleichlorid in Essigester (GRÜTTNER, KRAUSE, *B.* **50**, 211). — $C_8H_{18}PbCl_2$. Krystalle (aus Alkohol). Verliert beim Erhitzen ohne sichtbare Veränderung die organischen Bestandteile. Sehr leicht löslich in heißem Alkohol, fast unlöslich in Äther, Benzin, Essigester und Wasser.

Isobutylisoamylbleioxyd $C_9H_{20}OPb = C_5H_{11}\cdot Pb[CH_2\cdot CH(CH_3)_2]O$ und seine Salze $C_5H_{11}\cdot Pb[CH_2\cdot CH(CH_3)_2]Ac_2$. *B.* Das Bromid entsteht durch Einw. von Brom auf eine Lösung von Triisobutylisoamylplumban in Äther (GRÜTTNER, KRAUSE, *B.* **50**, 285). — $C_9H_{20}PbBr_2$. Gelbe Blättchen (aus Äther). Sintert bei 95° unter Zersetzung. Leicht löslich in kaltem Methanol, Alkohol, Essigester, Aceton und Benzol.

Diisoamylbleioxyd $C_{10}H_{22}OPb = (C_5H_{11})_2PbO$ und seine Salze $(C_5H_{11})_2PbAc_2$. *B.* Das Chlorid entsteht, wenn man in eine Lösung von Tetraisoamylplumban in Essigester zuerst bei —70° 1 Mol Chlor, dann bei langsam bis auf —10° ansteigender Temperatur weiteres Chlor einleitet (GRÜTTNER, KRAUSE, *B.* **50**, 281; vgl. GR., KR., *B.* **49**, 1423).

Salze. $C_{10}H_{22}PbCl_2$. Blättchen (aus Essigester). Zersetzt sich bei 108°. Leicht löslich in Alkohol, weniger in Essigester, Äther und Benzin. — $C_{10}H_{22}PbBr_2$. Blaßgelbe Schüppchen (aus verd. Alkohol). Sintert von 93° ab unter Zersetzung. Leicht löslich in Alkohol, ziemlich in Äther, sehr wenig in Benzin.

XXI. C-Magnesium-Verbindungen.

1. Vom Typus R·MgH ableitbare Verbindung.

Magnesiumdiäthyl $C_4H_{10}Mg = (C_2H_5)_2Mg$ *(vgl. S. 645)*. Löst sich in einer äther. MgI_2-Lösung (JOLIBOIS, *C. r.* **155**, 353). — Zersetzt sich bei ca. 170° unter Entwicklung von Äthylen. Bei Einw. von Wasser auf die Lösung von Magnesiumdiäthyl in äther. MgI_2-Lösung bildet sich Äthan. Vgl. a. unten Anm. 1.

2. Hydroxymagnesium-Verbindungen R·Mg·OH.

A. Mono-hydroxymagnesium-Kohlenwasserstoffe.

1. Verbindungen $C_nH_{2n+1}\cdot Mg\cdot OH$, Alkylmagnesiumhydroxyde.

Literatur[1]): GRIGNARD, *Bl.* [4] **13**, I—XXXVII; **39**, 1285; W. SCHLENK in J. HOUBEN, Die Methoden der organischen Chemie, 2. Aufl., Bd. IV [Leipzig 1924], S. 720; C. COURTOT, Le Magnésium en chimie organique [Paris 1926].

Über die Konstitution der Doppelverbindungen von Alkylmagnesiumhalogeniden mit Äthern und ihre Rolle bei den Umsetzungen der Alkylmagnesiumhalogenide vgl. STADNIKOW, Ж. **43**, 1244; **44**, 1219, 1256; **45**, 1391; **46**, 459; C. **1912** I, 1613; **1913** I, 21, 22; II, 2120; **1914** II, 1263; *B.* **44**, 1157; **46**, 2496; *J. pr.* [2] **88**, 1; ST., KUSMINA-ARON, Ж. **44**, 1247; *J. pr.* [2] **88**, 20; TSCHELINZEW, PAWLOW, Ж. **45**, 289; *C.* **1913** I, 1962; TSCH., *J. pr.* [2] **89**, 86; GORSKI, Ж. **44**, 581; **45**, 163; *C.* **1912** II, 1527; **1913** I, 2021; THORP, KAMM, *Am. Soc.* **36**, 1022; GRIGNARD, *C. r.* **151**, 325; vgl. a. JOLIBOIS, *C. r.* **155**, 353. Vergleichende Untersuchungen über die Umsetzung von Alkylmagnesiumhalogeniden mit Alkylhalogeniden und über die Abhängigkeit des Reaktionsverlaufs vom Alkylrest und vom Halogen: SPÄTH, *M.* **34**, 1965, 2011.

1. Methylmagnesiumhydroxyd $CH_4OMg = CH_3\cdot Mg\cdot OH$ bezw. seine Salze $CH_3\cdot Mg\cdot Ac$ *(S. 646)*. *Darst.* einer Lösung von Methylmagnesiumjodid in Diisoamyläther: ZEREWITINOW, *Fr.* **50**, 682.

Chemisches Verhalten. Vgl. die Vorbemerkung im Hptw. S. 646.

Einwirkung von anorganischen Reagenzien. Methylmagnesiumjodid reagiert mit Wasser in Pyridin nach der Gleichung $2CH_3\cdot MgI + H_2O = 2CH_4 + MgI_2 + MgO$ (ZERE-

[1]) Die Konstitution der Organomagnesium-Verbindungen ist bis in die jüngste Zeit Gegenstand zahlreicher Arbeiten gewesen. Ihre Resultate lassen sich einstweilen dahin zusammenfassen, daß das Mol.-Gew. in siedendem Äther der Formel R·MgX entspricht (MEISENHEIMER, SCHLICHENMAIER, *B.* **61**, 720) und daß in äther. Lösung Disproportionierung nach dem Schema $2R\cdot MgX \rightleftarrows Mg(R)_2 + MgX_2$ stattfindet, wobei das Gleichgewicht stark nach links verschoben ist (SCHLENK, SCHLENK jun., *B.* **62**, 920; GILMAN, FOTHERGILL, *Am. Soc.* **51**, 3149). Es ist ferner nicht unwahrscheinlich, daß man außerdem mit einem Radikalgleichgewicht $R\cdot MgX \rightleftarrows R— + MgX—$ zu rechnen hat (vgl. dazu GI., FO.; ferner KONDYREW, *B.* **58**, 459; KO., MANOJEW, *B.* **58**, 464; GADDUM, FRENCH, *Am. Soc.* **49**, 1295). Über Gewinnung von Magnesiumdimethyl vgl. GILMAN, BROWN, R. **48**, 1133.

WITINOW, *B.* **40**, 2028; vgl. a. Z., *Fr.* **50**, 680)[1]. Gibt mit S_2Cl_2 Dimethylsulfid, Dimethyldisulfid, Dimethyltrisulfid und Methylchlorid (FERRARIO, *Bl.* [4] **7**, 524). Methylmagnesiumbromid liefert mit $SiCl_4$ Tetramethylmonosilan (S. 579) (BYGDÉN, *B.* **44**, 2642), mit Si_2Cl_6 Hexamethyldisilan (S. 582) (BY., *B.* **45**, 709; MARTIN, *B.* **46**, 3294); über andere Produkte, die bei der Einw. von Methylmagnesiumbromid oder -jodid auf Si_2Cl_6 entstehen, vgl. M., *B.* **46**, 2442, 3289. Aus Methylmagnesiumchlorid und $PbCl_2$ entsteht Bleitetramethyl (GRÜTTNER, KRAUSE, *B.* **49**, 1420). Die Umsetzung von Methylmagnesiumbromid mit $CdBr_2$ führt zu Cadmiumdimethyl (KRAUSE, *B.* **50**, 1817).

Einwirkung von Alkyl- und Arylhalogeniden und von Äthern. Methylmagnesiumjodid gibt mit Methyljodid bei 60—70° hauptsächlich Äthan; mit den übrigen Alkylhalogeniden entstehen beim Erhitzen wechselnde Mengen von Paraffinen und Olefinen (SPÄTH, *M.* **34**, 1975), mit Benzylchlorid Äthylbenzol (HOUBEN, *B.* **36**, 3085; SP., *M.* **34**, 1991), Dibenzyl und $\alpha.\beta.\gamma$-Triphenyl-propan (SP.). Mit Diphenylbrommethan liefert Methylmagnesiumbromid hauptsächlich $\alpha.\alpha$-Diphenyl-äthan neben wenig symm. Tetraphenyläthan und Äthan (SP., *M.* **34**, 2011), Methylmagnesiumjodid hauptsächlich symm. Tetraphenyläthan und sehr wenig $\alpha.\alpha$-Diphenyl-äthan (SP., *M.* **34**, 2012). Methylmagnesiumbromid liefert mit m-Methoxy-benzylbromid Äthan, 3-Methoxy-1-äthyl-benzol und 3.3'-Dimethoxy-dibenzyl (SP., *M.* **34**, 1998). Mit p-Methoxy-benzylbromid liefert Methylmagnesiumbromid 4-Methoxy-1-äthyl-benzol, Methylmagnesiumjodid wenig 4-Methoxy-1-äthyl-benzol und viel 4.4'-Dimethoxy-dibenzyl (SP., *M.* **34**, 2002). — Mit Methylmagnesiumjodid liefert Diisoamyläther bei 200—215° einen Amylalkohol, der Äthyläther des Methylisoamylcarbinols bei 170—190° ein Heptylen (SPÄTH, *M.* **35**, 324). Anisol wird durch Methylmagnesiumjodid langsam bei 155°, rascher bei 200—220° unter Bildung von Phenol und Äthan angegriffen; analog entstehen aus Phenetol bei 230° Phenol und Propan, aus Hydrochinondimethyläther bei 250° Hydrochinon, Hydrochinonmonomethyläther und Äthan (SIMONIS, REMMERT, *B.* **47**, 270; vgl. GRIGNARD, *C. r.* **151**, 323). Äthyl-benzyl-äther gibt mit 1 Mol Methylmagnesiumjodid bei 160—180° Äthylbenzol und Dibenzyläther (?); Dibenzyläther gibt mit $CH_3\cdot MgI$ bei 160—170° Äthylbenzol und Benzylalkohol (SPÄTH, *M.* **35**, 328). Veratrol gibt mit 1 Mol $CH_3\cdot MgI$ bei 160—170° Guajacol, letzteres bei 155—160° Brenzcatechin (SP., *M.* **35**, 326). Bei der Einw. von Methylmagnesiumjodid auf Butylbenzhydryläther in Äther ~~entstehen symm.~~ Tetraphenyläthan und Methan (STADNIKOW, Ж. **45**, 1397; *B.* **46**, 2500). Einwirkung von Methylmagnesiumjodid auf 3.4-Methylendioxy-1-äthyl-benzol: SPÄTH, *M.* **35**, 322, 327.

Einwirkung von Aldehyden und Ketonen, von Carbonsäuren, Oxycarbonsäuren und ihren Derivaten. Erwärmt man das Reaktionsprodukt aus 1 Mol Methylmagnesiumjodid und 1 Mol Benzaldehyd in Äther 12 Stdn. mit einem zweiten Mol Benzaldehyd, so erhält man nach Zersetzung mit verd. Schwefelsäure Methylphenylcarbinol, Benzylalkohol, Acetophenon, Benzalacetophenon und Dibenzoylmethan (MARSHALL, *Soc.* **105**, 529; **107**, 511, 516)[2]. Bei der Umsetzung von Methylmagnesiumjodid mit α-Chlormethylencampher entsteht Äthylidencampher $C_8H_{14}\left<\begin{matrix}C:CH\cdot CH_3\\ |\\ CO\end{matrix}\right.$ (RUPE, ISELIN, *B.* **49**, 30). Geschwindigkeit der Reaktion von Methylmagnesiumjodid mit verschiedenen Ketonen: HIBBERT, *Soc.* **101**, 341. — Bei der Reaktion von Methylmagnesiumjodid mit Dimethylmalonsäurediäthylester entstehen außer Tetramethylhydracrylsäureäthylester und 2.3.3.4-Tetramethyl-pentandiol-(2.4) (SLAWJANOW, Ж. **39**, 145; *C.* **1907** II, 134) Aceton und Isobuttersäureäthylester bezw. Isobuttersäure (KALISCHEW, Ж. **46**, 428; *C.* **1914** II, 1261); Diäthylmalonsäurediäthylester liefert β-Oxy-β-methyl-$\alpha.\alpha$-diäthyl-buttersäureäthylester; aus Dipropylmalonsäurediäthylester erhält man ein Produkt, dessen Verseifung Dipropylessigsäure und Aceton liefert (K., Ж. **46**, 438, 441; *C.* **1914** II, 1261). Einwirkung von $CH_3\cdot MgI$ auf Diisobutylmalonsäureester und folgende Verseifung liefert β-Oxy-β-methyl-$\alpha.\alpha$-diisobutyl-buttersäure und $\alpha.\alpha$-Diisobutyl-aceton (FREYLON, *A. ch.* [8] **20**, 88). Aus 2 Mol Methylmagnesiumjodid und 1 Mol Acetanhydrid entsteht Trimethylcarbinol, aus 2 Mol Methylmagnesiumjodid und 1 Mol Benzoesäureanhydrid Dimethylphenylcarbinol (TISSIER, GRIGNARD, *C. r.* **132**, 685). Bei tropfenweisem Zusatz von 1 Mol Methylmagnesiumbromid entsteht aus 1 Mol Isobuttersäureanhydrid Methylisopropylketon, aus 1 Mol Önanthsäureanhydrid Methyl-n-hexyl-keton (FOURNIER, *Bl.* [4] **7**, 839). Methylmagnesiumjodid reagiert mit hydroaromatischen Säurechloriden $R\cdot COCl$ unter Bildung von Ketonen $R\cdot CO\cdot CH_3$; z. B. entsteht aus Cyclohexancarbonsäurechlorid Methylcyclohexylketon, aus dem Chlorid der Cyclohexen-(1)-essigsäure-(1) 1-Acetonyl-cyclohexen-(1) (DARZENS, ROST, *C. r.* **153**, 773). Methylmagnesiumhalogenid gibt mit Thiokohlensäure-O-methylester-chlorid Thioessigsäure-O-methylester (DELÉPINE, *C. r.* **150**, 1608; **153**, 281; *Bl.* [4] **7**, 722; **9**, 907; *A. ch.* [8] **25**, 556).

---

[1]) Vgl. dazu MEISENHEIMER, *B.* **61**, 714.

[2]) Vgl. dazu auch die nach dem Literatur-Schlußtermin des Ergänzungswerkes [1. I. 1920] veröffentlichte Arbeit von MEISENHEIMER, *A.* **442**, 180.

Einwirkung weiterer organischer Verbindungen. Trennung tertiärer Amine von primären und sekundären mit Hilfe von Methylmagnesiumjodid s. S. 315. Methylmagnesiumjodid liefert mit Benzoesäure-phenylimid-chlorid Acetophenon-anil (BUSCH, FLEISCHMANN, *B.* **43**, 2555; vgl. MARQUIS, *C. r.* **142**, 713). — Überschüssiges Methylmagnesiumbromid gibt mit Äthylsiliciumtrichlorid Trimethyläthylmonosilan; reagiert analog mit anderen Alkyl- und Arylsiliciumtrichloriden und mit Dialkylsiliciumdichloriden (BYGDÉN, *B.* **44**, 2643; **45**, 710). Dialkylzinndihalogenide oder Trialkylzinnhalogenide geben mit Methylmagnesiumhalogenid Tetraalkylstannane (POPE, PEACHEY, *C.* **1904** I, 353; GRÜTTNER, KRAUSE, *B.* **50**, 1556, 1802). Analog reagieren Trialkylbleihalogenide mit Methylmagnesiumhalogenid unter Bildung von Tetraalkylplumbanen (GR., KR., *B.* **49**, 1125, 1415; **50**, 278). Methylmagnesiumjodid gibt mit Pyrrol Pyrrolmagnesiumjodid (s. *Hptw.* Syst. No. 3048, bei Pyrrol) (ODDO, *G.* **39** I, 654), mit Carbazol Carbazolmagnesiumjodid (s. bei Carbazol, Syst. No. 3086) (O., *G.* **44** I, 483).

Verwendung. Über die Anwendung von Methylmagnesiumjodid zur gasvolumetrischen Bestimmung der Gruppen OH, SH, NH_2, NH (des „aktiven Wasserstoffs") in organischen Verbindungen vgl. ZEREWITINOW, *B.* **43**, 3590; **45**, 2384; **47**, 2417; HIBBERT, *Soc.* **101**, 328; NIERENSTEIN, SPIERS, *B.* **46**, 3152 Anm. 2; ODDO, *G.* **44** I, 708; TANBERG, *Am. Soc.* **36**, 335.

Individuelles Methylmagnesiumjodid $CH_3IMg = CH_3 \cdot MgI$ *(S. 655). B.* Aus der Verbindung mit Diäthyläther durch Erhitzen auf 120—130° unter vermindertem Druck (JOLIBOIS, *C. r.* **156**, 712)[1]). — Absorbiert Ätherdampf. Entwickelt beim Erhitzen auf 240° Methan und hinterläßt ein voluminöses, citronengelbes Produkt, das bei vorsichtiger Behandlung mit feuchtem Äther Methan sowie geringe Mengen von Äthylen und höheren Kohlenwasserstoffen liefert.

Verbindung von Methylmagnesiumjodid mit Diäthyläther *(S. 655).* Zerfällt beim Erhitzen auf 120° unter vermindertem Druck in die Komponenten (J., *C. r.* **156**, 712; vgl. GRIGNARD, *A. ch.* [7] **24**, 441).

Über eine Verbindung von Methylmagnesiumjodid mit Diisoamyläther und Pyridin vgl. ZEREWITINOW, *Fr.* **50**, 683.

2. **Äthylmagnesiumhydroxyd** $C_2H_6OMg = CH_3 \cdot CH_2 \cdot Mg \cdot OH$ bezw. seine Salze $CH_3 \cdot CH_2 \cdot Mg \cdot Ac$ *(S. 656). Darst.* von äther. Äthylmagnesiumchloridlösung: KYRIAKIDES, *Am. Soc.* **36**, 660; von äther. Äthylmagnesiumbromidlösung: MOUREU, MIGNONAC, *A. ch.* [9] **14**, 330. — Elektrische Leitfähigkeit von Äthylmagnesiumbromid in Äther: NELSON, EVANS, *Am. Soc.* **39**, 82.

Chemisches Verhalten. Vgl. die Vorbemerkung im Hptw. S. 646.

Einwirkung von anorganischen Reagenzien. Elektrolyse einer äther. Äthylmagnesiumjodidlösung: JOLIBOIS, *C. r.* **155**, 354. Äthylmagnesiumjodid gibt mit Brom Äthylbromid (DATTA, MITTER, *Am. Soc.* **41**, 291); die Einw. von Jod auf Äthylmagnesiumbromid (D., M.) oder Äthylmagnesiumjodid (JOLIBOIS, *C. r.* **155**, 214) führt zu Äthyljodid. Äthylmagnesiumbromid gibt mit S_2Cl_2 Äthan, Äthylchlorid, Diäthylsulfid und Diäthyldisulfid (FERRARIO, *Bl.* [4] **7**, 525). Äthylmagnesiumjodid oder -bromid liefert bei der Einw. von $SOCl_2$ Diäthylsulfid (ODDO, *G.* **41** I, 14; GRIGNARD, ZORN, *C. r.* **150**, 1177) und Äthylen(?) (G., Z.). Durch Einw. von $PSCl_3$ auf Äthylmagnesiumbromid entsteht Diäthylthiophosphinigsäure (STRECKER, GROSSMANN, *B.* **49**, 75). {Äthylmagnesiumbromid gibt mit Siliciumtetrachlorid ... (KIPPING, *Soc.* **91**, 214; MARTIN, K., *Soc.* **95**, 305}; BYGDÉN, *B.* **44**, 2650; MARTIN, *B.* **45**, 2099; vgl. KIPPING, ROBISON, *Soc.* **105**, 484 Anm.). Äthylmagnesiumbromid gibt mit $SnCl_2$ in Wasserstoff-Atmosphäre Zinndiäthyl (PFEIFFER, *B.* **44**, 1273). {Die Einw. ... auf Bleichlorid ... (PFEIFFER, TRUSKIER, *B.* **37**, 1127}; GRÜTTNER, KRAUSE, *B.* **49**, 1420). Durch Umsetzung von Äthylmagnesiumbromid mit $CdBr_2$ erhält man Cadmiumdiäthyl (KRAUSE, *B.* **50**, 1819). Äthylmagnesiumbromid gibt mit $BiBr_3$ Äthylwismutdibromid (GRÜTTNER, WIERNIK, *B.* **48**, 1485). Die Einw. von $FeCl_3$ auf Äthylmagnesiumbromid verläuft nach ODDO (*G.* **44** II, 276) unter Bildung von Äthylchlorid, nach KONDYREW, FOMIN (Ж. **47**, 195; *C.* **1916** I, 832) unter Bildung von Äthan und Äthylen, die auch bei der Einw. von CuCl, CuBr, CuI, CuCN, CuSCN, $CuBr_2$, $Cr(SCN)_3$, $Mo(SCN)_3$, $FeCl_2$, $Fe(SCN)_3$, $CoCl_2$ und $NiCl_2$ auftreten (K., F.).

Einwirkung von Kohlenwasserstoffen, Alkyl- und Arylhalogeniden und von Äthern. Äthylmagnesiumbromid setzt sich mit Cyclopentadien-(1.3) unter Bildung

---

[1]) Vgl. hierzu indessen die nach dem Literatur-Schlußtermin des Ergänzungswerkes [1. I. 1920] veröffentlichte Arbeit von MEISENHEIMER, SCHLICHENMAIER, *B.* **61**, 723.

von Cyclopentadienylmagnesiumbromid $\begin{matrix} HC:CH \\ HC:CH \end{matrix}\!>\!CH\cdot MgBr$ um; analog reagieren Inden und Fluoren (GRIGNARD, COURTOT, *C. r.* **158**, 1764; COURTOT, *A. ch.* [9] **4**, 69, 76, 84). Äthylmagnesiumjodid gibt mit Äthyljodid, Äthylmagnesiumbromid mit Äthylbromid gleiche Volumina Äthan und Äthylen (JOLIBOIS, *C. r.* **155**, 214; SPÄTH, *M.* **34**, 1976). Äthylmagnesiumhalogenide liefern mit Propyljodid anscheinend Äthan, Äthylen, Propan und Propylen (SP., *M.* **34**, 1978), mit sek.-Octylbromid Äthan, Äthylen, Octan, Octylen und Diisooctyl (SP., *M.* **34**, 1983), mit Benzylhalogeniden Propylbenzol, Dibenzyl, $\alpha.\beta$-Diphenyl-butan und $\alpha.\beta.\gamma$-Triphenyl-propan (SP., *M.* **34**, 1993), mit α-Brom-α-phenyl-propan γ-Phenyl-pentan und $\gamma.\delta$-Diphenyl-hexan (SP., *M.* **34**, 2009), mit Diphenylbrommethan symm. Tetraphenyläthan und $\alpha.\alpha$-Diphenyl-propan (SP., *M.* **34**, 2012). Die Umsetzung von Äthylmagnesiumjodid mit Nitrobenzol führt zu Äthylanilin und Azobenzol (ODDO, *R. A. L.* [5] **13 II**, 221; *G.* **34 II**, 437; **41 I**, 293). Über Spaltung von Phenoläthern durch Äthylmagnesiumhalogenide vgl. GRIGNARD, *C. r.* **151**, 323; SPÄTH, *M.* **35**, 326, 328. Reaktion von Äthylmagnesiumjodid mit Butylbenzhydryläther: STADNIKOW, *Ж.* **45**, 1395; *B.* **46**, 2499.

Einwirkung von Oxo-Verbindungen und Carbonsäuren bezw. deren Derivaten. Bei der Umsetzung von Äthylmagnesiumbromid mit Chloral oder Benzophenon entstehen Äthan und Äthylen als gasförmige Reaktionsprodukte (KONDYREW, FOMIN, *Ж.* **47**, 197; *C.* **1916 I**, 832). Aus Äthylmagnesiumjodid und α-Chlormethylen-campher entsteht Propylidencampher $C_8H_{14}\!<\!\begin{matrix} C:CH\cdot CH_2\cdot CH_3 \\ CO \end{matrix}$ (RUPE, ISELIN, *B.* **49**, 32). Äthylmagnesiumjodid gibt mit Benzaldehyd in Benzol bei Abwesenheit von Äther α-Phenyl-propylalkohol und Bis-[α-phenyl-propyl]-äther, mit Paraldehyd Butanol-(2) neben ungesättigten Produkten (ODDO, *G.* **41 I**, 278, 287). Beim Erwärmen von Äthylmagnesiumjodid mit überschüssigem Benzaldehyd in Äther und Zersetzen des Reaktionsproduktes mit verd. Schwefelsäure erhält man außer Äthylphenylcarbinol $\alpha.\alpha$-Dibenzoyl-äthan und andere Produkte (MARSHALL, *Soc.* **107**, 517). Äthylmagnesiumbromid gibt mit α-Oxymethylen-propiophenon ein Produkt, das bei der Destillation unter Wasserabspaltung in Propylidenpropiophenon $C_2H_5\cdot CH:C(CH_3)\cdot CO\cdot C_6H_5$ übergeht (REYNOLDS, *Am.* **44**, 317). Bei der Einw. von Äthylmagnesiumbromid auf [α-Äthoxy-benzal]-acetophenon entstehen die Verbindungen $C_6H_5\cdot C(O\cdot C_2H_5):CH\cdot C(C_2H_5)(OH)\cdot C_6H_5$ (Syst. No. 564), $C_6H_5\cdot C(C_2H_5)(O\cdot C_2H_5)\cdot CH_2\cdot CO\cdot C_6H_5$ (Syst. No. 752), $C_6H_5\cdot C(C_2H_5):CH\cdot C(:CH\cdot CH_3)\cdot C_6H_5$ (Syst. No. 485a) und zwei Verbindungen $C_{34}H_{32}O_3$ (s. bei [α-Äthoxy-benzal]-acetophenon, Syst. No. 753) (REY., *Am.* **44**, 325). Die Umsetzung von Benzalazin mit ca. 1,5 Mol Äthylmagnesiumbromid liefert als Hauptprodukt Benzylbenzal-hydrazin (FRANZEN, DEIBEL, *B.* **38**, 2718; BUSCH, FLEISCHMANN, *B.* **43**, 748); mit ca. 4 Mol Äthylmagnesiumbromid entsteht bei nachfolgender Einw. von Wasserdampf als Hauptprodukt $\gamma.\delta$-Diphenyl-hexan (B., FL.).

Äthylmagnesiumjodid liefert mit Benzhydrylacetat Dibenzhydryläther und Methyldiäthylcarbinol (STADNIKOW, *Ж.* **46**, 872; *B.* **47**, 2133). Durch Einw. von Äthylmagnesiumjodid auf Dimethylmalonsäurediäthylester und Hydrolyse des primären Reaktionsproduktes entstehen Diäthylketon und Isobuttersäure (KALISCHEW, *Ж.* **46**, 443; *C.* **1914 II**, 1261). Äthylmagnesiumbromid gibt mit Benzalmalonester β-Phenyl-butan-$\alpha.\alpha$-dicarbonsäurediäthylester (REYNOLDS, *Am.* **44**, 315). Aus Äthylmagnesiumbromid und Äthoxymethylenmalonsäurediäthylester entsteht 2-Äthyl-butan-dicarbonsäure-(1.1)-diäthylester (REY., *Am.* **44**, 321). Äthylmagnesiumbromid gibt mit 1 Mol Acetanhydrid Methyläthylketon, mit Isobuttersäureanhydrid Äthylisopropylketon, mit Önanthsäureanhydrid Äthyl-n-hexylketon und Önanthsäureäthylester (FOURNIER, *Bl.* [4] **7**, 838). Äthylmagnesiumbromid liefert mit Benzonitril (wenn die Zersetzung mit Eisessig oder Benzoesäure bewirkt wird) Propiophenonimid (MOUREU, MIGNONAC, *C. r.* **156**, 1805; *A. ch.* [9] **14**, 330), mit Benzoesäure-phenylimid-chlorid Propiophenonanil (BUSCH, FLEISCHMANN, *B.* **43**, 2555). Äthylmagnesiumbromid gibt bei Einw. von CS_2 und nachfolgender Umsetzung mit Dimethylsulfat Dithiopropionsäuremethylester (HOUBEN, SCHULTZE, *B.* **43**, 2483). — Äthylmagnesiumbromid spaltet Benzolsulfonsäure-l-menthylester in Benzolsulfonsäure und ein Menthen (FERNS, LAPWORTH, *Soc.* **101**, 284).

Einwirkung weiterer organischer Verbindungen. Aus Äthylmagnesiumjodid und Benzaldoxim-N-phenyläther (Syst. No. 1604) entsteht β-Phenyl-β-[α-phenyl-propyl]-hydroxylamin $C_6H_5\cdot CH(C_2H_5)\cdot N(C_6H_5)\cdot OH$ (ANGELI, ALESSANDRI, AIAZZI-MANCINI, *R. A. L.* [5] **20 I**, 549). Äthylmagnesiumjodid liefert mit Diphenylcarbamidsäurechlorid Propionsäurediphenylamid (v. MEYER, NICOLAUS, *J. pr.* [2] **82**, 530), mit Phenylcarbamidsäureazid Propionsäureanilid (OLIVERI-MANDALÀ, *G.* **44 I**, 670). Aus Äthylmagnesiumjodid und Diäthylnitrosamin entstehen Acetaldehyd-diäthylhydrazon und Äthan; analog verläuft die Einw. von Diphenylnitrosamin (WIELAND, FRESSEL, *B.* **44**, 899).

Aus 1,2 Mol Äthylmagnesiumbromid und 1 Mol Propylsiliciumtrichlorid erhält man Äthylpropylsiliciumdichlorid; analog verläuft die Einw. auf ungefähr äquimolekulare Mengen Isobutylsiliciumtrichlorid und Phenylsiliciumtrichlorid; die Umsetzung von 4,2 Mol Äthylmagnesiumbromid mit 1 Mol Phenylsiliciumtrichlorid liefert Triäthyl-phenyl-monosilan (BYGDÉN, *B.* **44**, 2647; **45**, 711); analog reagiert überschüssiges Äthylmagnesiumbromid mit p-Chlor-phenylsiliciumtrichlorid und mit p-Brom-phenylsiliciumtrichlorid (GRÜTTNER, KRAUSE, *B.* **50**, 1563). Äthylmagnesiumbromid gibt mit Diäthyl-[ε-brom-n-amyl]-zinnbromid Triäthyl-[ε-brom-n-amyl]-stannan (G., K., *B.* **50**, 1553). Liefert mit Benzylquecksilberchlorid die Verbindung $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot Hg \cdot C_2H_5$ (Syst. No. 2340) (HILPERT, GRÜTTNER, *B.* **48**, 912). — Indol wird durch Äthylmagnesiumjodid in Indolmagnesiumjodid übergeführt (ODDO, *G.* **44** I, 483). Durch Umsetzung von Äthylmagnesiumjodid mit Cyanurbromid entsteht 2.4.6-Triäthyl-1.3.5-triazin (Syst. No. 3799) (v. MEYER, NÄBE, *J. pr.* [2] **82**, 537).

Verwendung. OH-, SH-, NH_2- und NH-Gruppen in organischen Verbindungen („aktiver Wasserstoff") lassen sich dadurch bestimmen, daß man die Menge des bei der Einw. auf Äthylmagnesiumhalogenide entstehenden Äthans durch Wägung (ODDO, *B.* **44**, 2048) oder durch Messung des Volumens (HESS, *B.* **48**, 1972) ermittelt.

Verbindung von Äthylmagnesiumjodid mit Diäthyläther $C_2H_5IMg + (C_2H_5)_2O$ *(S. 663)*. Gibt bei 95° unter vermindertem Druck Äther ab; bei weiterem Erhitzen unter vermindertem Druck wird bei 175° Äthylen, bei 280° Wasserstoff entwickelt (JOLIBOIS, *C. r.* **155**, 354).

3. Alkylmagnesiumhydroxyde C_3H_8OMg.

1. ***Propylmagnesiumhydroxyd*** $C_3H_8OMg = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot Mg \cdot OH$ bezw. seine Salze $CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot Mg \cdot Ac$ *(S. 663)*. Durch Einw. von Brom auf Propylmagnesiumjodid entsteht Propylbromid (DATTA, MITTER, *Am. Soc.* **41**, 291). Propylmagnesiumhalogenide geben mit SnI_4 Tetrapropylstannan (PFEIFFER, *Z. anorg. Ch.* **68**, 121), mit $PbCl_2$ Tetrapropylplumban (GRÜTTNER, KRAUSE, *B.* **49**, 1421), mit $CdBr_2$ Cadmiumdipropyl (KRAUSE, *B.* **50**, 1820). — Umsetzung von Propylmagnesiumbromid und Propylmagnesiumjodid mit Alkylhalogeniden: SPÄTH, *M.* **34**, 1979. Wärmetönung der Reaktion von Propylmagnesiumjodid mit verschiedenen Alkoholen: TSCHELINZEW, Ж. **45**, 844, 1904, 1912, 1917; *C.* **1914** I, 622, 1823, 1826, 1827. Verlauf der Reaktionen von Propylmagnesiumjodid mit Äthern des Benzhydrols: STADNIKOW, Ж. **44**, 1224; **45**, 1392; **46**, 460; *C.* **1913** I, 21; **1914** II, 1263; *J. pr.* [2] **88**, 1; *B.* **46**, 2496; ST., KUSMINA-ARON, Ж. **44**, 1250; *J. pr.* [2] **88**, 20; TSCHELINZEW, PAWLOW, Ж. **45**, 296; *C.* **1913** I, 1962; TSCH., *J. pr.* [2] **89**, 86. Reaktion mit überschüssigem Benzaldehyd: MARSHALL, *Soc.* **107**, 519. Propylmagnesiumjodid gibt mit Acetophenondiäthylacetal den Äthyläther des Methylpropylphenylcarbinols (SPÄTH, *M.* **35**, 332). Propylmagnesiumjodid reduziert ω.ω.ω-Trimethyl-acetophenon (LUCAS, *C. r.* **150**, 1061; RAMART-LUCAS, *A. ch.* [8] **30**, 363) und ω.ω.ω-Triphenyl-acetophenon (GORSKI, Ж. **45**, 165; *C.* **1913** I, 2021) zu den entsprechenden Alkoholen.

2. ***Isopropylmagnesiumhydroxyd*** $C_3H_8OMg = (CH_3)_2CH \cdot Mg \cdot OH$ bezw. seine Salze $(CH_3)_2CH \cdot Mg \cdot Ac$ *(S. 664)*. Durch Einw. von CO auf Isopropylmagnesiumbromid in Äther entstehen 2.4-Dimethyl-penten-(2) und eine Verbindung $C_{17}H_{32}O_5$ (s. unten) (JEGOROWA, Ж. **46**, 1328; *C.* **1915** I, 1055). Umsetzung von Isopropylmagnesiumchlorid mit sek.-n-Octylbromid und mit 4-Methoxy-benzylbromid: SPÄTH, *M.* **34**, 1986, 2004. Isopropylmagnesiumjodid reduziert tert.-Butyl-phenyl-keton zu tert.-Butyl-phenyl-carbinol (RAMART-LUCAS, *A. ch.* [8] **30**, 361).

Verbindung $C_{17}H_{32}O_5$. *B.* Bei der Einw. von CO auf Isopropylmagnesiumbromid in Äther (JEGOROWA, Ж. **46**, 1328; *C.* **1915** I, 1055). — Krystalle. F: 113—114°. Kp_{14}: 138—145°. Löslich in Äther, Alkohol, Benzol, Chloroform, heißem Wasser, sehr wenig löslich in Ligroin und Petroläther. Reagiert schwach sauer auf Lackmus.

4. Alkylmagnesiumhydroxyde $C_4H_{10}OMg$.

1. ***Isobutylmagnesiumhydroxyd*** $C_4H_{10}OMg = (CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot Mg \cdot OH$ bezw. seine Salze $(CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot Mg \cdot Ac$ *(S. 665)*. Isobutylmagnesiumbromid liefert mit 4-Methoxy-benzylbromid in Äther 4-Methoxy-1-isoamyl-benzol (SPÄTH, *M.* **34**, 2005). Gibt mit symm. Dibromdimethyläther individuellen Diisoamyläther (ZELTNER, TARASSOW, *B.* **43**, 942). Liefert mit Acetaldehyd-diäthylacetal den Äthyläther des Methylisobutylcarbinols; reagiert analog mit Aceton-diäthylacetal (TSCHITSCHIBABIN, JELGASIN, Ж. **46**, 810; *B.* **47**, 1849).

2. ***tert.-Butyl-magnesiumhydroxyd*** $C_4H_{10}OMg = (CH_3)_3C\cdot Mg\cdot OH$ bezw. seine Salze $(CH_3)_3C\cdot Mg\cdot Ac$ *(S. 665)*. Durch Einw. von CO auf tert.-Butyl-magnesiumchlorid in äther. Lösung entsteht 2.2.5.5-Tetramethyl-hexanol-(4)-on-(3), das durch tert.-Butyl-magnesiumchlorid weiter zu 2.2.5.5-Tetramethyl-hexandiol-(3.4) vom Schmelzpunkt 125—127° reduziert wird (Jegorowa, Ж. **46**, 1322, 1325; *C.* **1915** I, 1055). Umsetzung von tert.-Butyl-magnesiumchlorid mit 4-Methoxy-benzylbromid: Späth, *M.* **34**, 2005. Gibt mit Diäthyloxalat Isobutylen, Hexamethyläthan, β.β.β-Trimethyl-milchsäure, deren Äthyläther und Äthylester und 2.2.5.5-Totramethyl-hexandiol-(3.4) vom Schmelzpunkt 90—92° (J., Ж. **41**, 1460; *C.* **1910** I, 1003).

5. Alkylmagnesiumhydroxyde $C_5H_{12}OMg$.

1. ***Diäthylmethyl-magnesiumhydroxyd*** $C_5H_{12}OMg = (CH_3\cdot CH_2)_2CH\cdot Mg\cdot OH$ bezw. seine Salze$(CH_3\cdot CH_2)_2CH\cdot Mg\cdot Ac$. Umsetzung des Bromids mit 3-Brom-pentan: Späth, *M.* **34**, 1981. Mit 4-Methoxy-benzylbromid liefert das Bromid hauptsächlich γ-[4-Methoxy-benzyl]-pentan und weniger 4.4'-Dimethoxy-dibenzyl; das Jodid gibt nur wenig γ-[4-Methoxy-benzyl]-pentan neben etwas 4.4'-Dimethoxy-dibenzyl und unreinem 3.4-Diäthyl-hexan (Sp., *M.* **34**, 2006).

2. ***tert.-Amyl-magnesiumhydroxyd*** $C_5H_{12}OMg = CH_3\cdot CH_2\cdot C(CH_3)_2\cdot Mg\cdot OH$ bezw. seine Salze $CH_3\cdot CH_2\cdot C(CH_3)_2\cdot Mg\cdot Ac$ *(S. 666)*. Durch Einw. von Sauerstoff auf tert.-Amyl-magnesiumchlorid entsteht tert.-Amylalkohol (Jegorowa, Ж. **46**, 1330, 1331; *C.* **1915** I, 1055). tert.-Amyl-magnesiumchlorid gibt mit Diäthyloxalat α-Oxy-β.β-dimethyl-n-valeriansäureäthylester und α-Äthoxy-β.β-dimethyl-n-valeriansäure (Wenus, Ж. **46**, 1334; *C.* **1915** I, 1055).

3. ***Isoamylmagnesiumhydroxyd*** $C_5H_{12}OMg = (CH_3)_2CH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot Mg\cdot OH$ bezw. seine Salze $(CH_3)_2CH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot Mg\cdot Ac$ *(S. 666)*. Isoamylmagnesiumbromid liefert mit Thionylchlorid Diisoamylsulfoxyd sowie wenig Diisoamylsulfid und Isoamylalkohol (Grignard, Zorn, *C. r.* **150**, 1178). Reaktion von Isoamylmagnesiumjodid mit $CrCl_3$: Bennett, Turner, *Soc.* **105**, 1061. Aus Isoamylmagnesiumbromid und CO_2 in Äther entsteht Isocapronsäure (Grignard, *A. ch.* [7] **24**, 455). Einw. von Isoamylbromid auf Isoamylmagnesiumbromid: Späth, *M.* **34**, 1981. Isoamylmagnesiumbromid liefert mit 4-Methoxy-benzylbromid 4-Methoxy-1-isohexyl-benzol (Sp., *M.* **34**, 2005). Anisol wird durch Isoamylmagnesiumjodid bei 130—150° unter Bildung von Phenol angegriffen (Sp., *M.* **35**, 325). Isoamylmagnesiumbromid gibt mit Acetaldehyddiäthylacetal bei 100° den Äthyläther des Methylisoamylcarbinols (Sp., *M.* **35**, 331). Aus Isoamylmagnesiumjodid und Thiokohlensäure-O-methylester-chlorid entsteht Thioisocapronsäure-O-methylester (Delépine, *C. r.* **153**, 281; *Bl.* [4] **9**, 904).

4. ***[tert.-Butyl-methyl]-magnesiumhydroxyd*** $C_5H_{12}OMg = (CH_3)_3C\cdot CH_2\cdot Mg\cdot OH$ bezw. seine Salze $(CH_3)_3C\cdot CH_2\cdot Mg\cdot Ac$. Bei der Einw. von Sauerstoff auf das Chlorid entsteht tert.-Amylalkohol (Richard, *A. ch.* [8] **21**, 342).

2. Verbindungen $C_nH_{2n-3}\cdot Mg\cdot OH$.

1. Propinylmagnesiumbromid, Allylenmagnesiumbromid $C_3H_3BrMg = CH_3\cdot C\vdots C\cdot MgBr$ s. Ergw. Bd. I, S. 106.

2. Isopropylacetylenmagnesiumbromid $C_5H_7BrMg = (CH_3)_2CH\cdot C\vdots C\cdot MgBr$. Durch Einw. von Nitrobenzol in äther. Lösung entsteht Diisopropyl-diacetylen (Jozitsch, Orelkin, Ж. **42**, 728).

3. tert.-Butyl-acetylenmagnesiumbromid $C_6H_9BrMg = (CH_3)_3C\cdot C\vdots C\cdot MgBr$. Durch Einw. von Nitrobenzol in äther. Lösung entsteht 2.2.7.7-Tetramethyl-octadiin-(3.5) (Jozitsch, Orelkin, Ж. **42**, 728).

4. Heptinylmagnesiumbromid $C_7H_{11}BrMg = CH_3\cdot [CH_2]_4\cdot C\vdots C\cdot MgBr$ s. bei Heptin-(1), Ergw. Bd. I, S. 120.

B. Bis-hydroxymagnesium-Kohlenwasserstoffe.

1. Verbindungen $C_nH_{2n}(Mg \cdot OH)_2$.

1. **Tetramethylen-bis-magnesiumhydroxyd** $C_4H_{10}O_2Mg_2 = HO \cdot Mg \cdot [CH_2]_4 \cdot Mg \cdot OH$. *B.* Das Bromid entsteht aus 1.4-Dibrom-butan und Magnesium in Äther, neben anderen Produkten (v. BRAUN, SOBECKI, *B.* **44**, 1921). — Das Jodid liefert mit Allylbromid Decadien-(1.9) (v. B., DEUTSCH, SCHMATLOCH, *B.* **45**, 1255). Durch Einw. von CO_2 auf das Bromid entsteht Cyclopentanon (v. B., S., *B.* **44**, 1922). Das Bromid gibt mit Phenyldichlorphosphin Phenyl-cyclotetramethylenphosphin $\begin{matrix} H_2C \cdot CH_2 \\ H_2C \cdot CH_2 \end{matrix} \!\!> P \cdot C_6H_5$ (Syst. No. 4720); reagiert analog mit Phenyldichlorarsin und Phenyldichlorstibin (GRÜTTNER, KRAUSE, *B.* **49**, 437; vgl. WIERNIK, GRÜTTNER, GRÜTTNER, D.R.P. 313876; *C.* **1919** IV, 738; *Frdl.* **13**, 964).

2. **Pentamethylen-bis-magnesiumhydroxyd** $C_5H_{12}O_2Mg_2 = HO \cdot Mg \cdot [CH_2]_5 \cdot Mg \cdot OH$ *(S. 668). Bildung* des Bromids: Beschleunigt man die Reaktion zwischen 1.5-Dibrom-pentan und Magnesium in Äther durch Anwendung von absolut wasserfreiem Äther und aktiviertem Magnesium, so treten erhebliche Mengen höhermolekularer Kondensationsprodukte (s. Ergw. Bd. I, S. 43) auf; mäßigt man die Reaktion durch Anwendung von nicht völlig entwässertem Äther und nicht aktiviertem Magnesium, so verläuft sie normal (HILPERT, GRÜTTNER, *B.* **47**, 178; vgl. v. BRAUN, SOBECKI, *B.* **44**, 1923). — *Darstellung* einer äther. Lösung des Bromids: H., G., *B.* **47**, 180; BYGDÉN, *B.* **48**, 1238. — Pentamethylen-bis-magnesiumbromid liefert mit $HgBr_2$ Pentamethylen-bis-quecksilberbromid (S. 613) (H., G., *B.* **47**, 180). Gibt mit $SiCl_4$ Cyclopentamethylen-silicium-dichlorid (Syst. No. 4720) (BY., *B.* **48**, 1238). Die Umsetzung von Pentamethylen-bis-magnesiumhalogenid mit Allylbromid führt zu Undecadien-(1.10) (REFORMATSKI, GRISCHKEWITSCH-TROCHIMOWSKI, SEMENZOW, *B.* **44**, 1885; v. BRAUN, DEUTSCH, SCHMATLOCH, *B.* **45**, 1254). Pentamethylen-bis-magnesiumbromid reagiert mit Aceton unter Bildung von 2.8-Dimethyl-nonandiol-(2.8), 2-Methyl-heptanol-(2) und 2.8-Dimethyl-nonen-(1 oder 2)-ol-(8) (v. B., *C.* **1909** II, 1993; v. B., S., *B.* **44**, 1927). Pentamethylen-bis-magnesiumchlorid liefert mit Trimethylbleibromid $\alpha.\varepsilon$-Bis-trimethylplumbyl-pentan (S. 597); reagiert analog mit Triäthylzinnbromid (GRÜTTNER, KRAUSE, WIERNIK, *B.* **50**, 1557). Aus Pentamethylen-bis-magnesiumbromid und Phenyldichlorphosphin entsteht Phenyl-cyclopentamethylenphosphin (Syst. No. 4720) (GRÜTTNER, WIERNIK, *B.* **48**, 1476); analog verläuft die Einw. von Pentamethylen-bis-magnesiumhalogeniden auf p-Tolyl-dichlorphosphin (WIERNIK, GRÜTTNER, GRÜTTNER, D. R. P. 313876; *C.* **1919** IV, 738; *Frdl.* **13**, 964), Methyldichlorarsin (ZAPPI, *Bl.* [4] **19**, 152), Phenyldichlorarsin, Phenyldichlorstibin, Äthylwismutdibromid (G., W.; W., G., G.), Diäthylzinndibromid, Dimethylzinndijodid (G., K., W., *B.* **50**, 1551, 1556; W., G., G.) und Diäthylbleidichlorid (G., K., *B.* **49**, 2670; W., G., G.). Einw. auf Diäthylsilicium-dichlorid: BYGDÉN, *B.* **48**, 1241.

3. **Heptamethylen-bis-magnesiumhydroxyd** $C_7H_{16}O_2Mg_2 = HO \cdot Mg \cdot [CH_2]_7 \cdot Mg \cdot OH$. Über die Bildung des Bromids aus 1.7-Dibrom-heptan und Magnesium vgl. v. BRAUN, SOBECKI, *B.* **44**, 1925.

4. **Dekamethylen-bis-magnesiumhydroxyd** $C_{10}H_{22}O_2Mg_2 = HO \cdot Mg \cdot [CH_2]_{10} \cdot Mg \cdot OH$. Über die Bildung des Jodids aus 1.10-Dijod-decan und Magnesium vgl. v. BRAUN, SOBECKI, *B.* **44**, 1926.

2. Verbindung $C_nH_{2n-4}(Mg \cdot OH)_2$.

Acetylendimagnesiumbromid $C_2Br_2Mg_2 = BrMg \cdot C : C \cdot MgBr$ s. Ergw. Bd. I, S. 105.

3. Verbindung $C_nH_{2n-8}(Mg \cdot OH)_2$.

Verbindung $C_6H_4Br_2Mg_2 = BrMg \cdot C : C \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C : C \cdot MgBr$ (?) s. bei Hexadiin-(1.5), Ergw. Bd. I, S. 128.

XXII. C-Zink-Verbindungen.

1. Verbindungen, die vom Typus R · ZnH ableitbar sind.

Zinkdimethyl $C_2H_6Zn = (CH_3)_2Zn$ *(S. 671)*. *Darst.* Ein Gemisch von sorgfältig entfettetem und getrocknetem Zink- und Kupferpulver wird erhitzt, bis es in ein schwärzliches Pulver übergegangen ist. Zu dem so erhaltenen Zink-Kupfer-Paar läßt man in CO_2-Atmosphäre Methyljodid zutropfen und erwärmt auf dem Wasserbad unter Rückfluß. Sobald kein Methyljodid mehr destilliert, schließt man einen absteigenden Kühler an und destilliert das Zinkdimethyl durch Erhitzen im Ölbad in ein mit CO_2 gefülltes Gefäß (FREYLON, *A. ch.* [8] **20**, 94). — F: —42,2° bis —42,5°; Dampfdruck bei 0°: 123 mm (STOCK, SOMIESKI, *B.* **52**, 705). Verhältnis der spezifischen Wärmen c_p/c_v (1,2) und molare Wärmekapazität C_p (12—13 cal) von Zinkdimethyl-Dampf bei 18°: TRAUTZ, *Z. El. Ch.* **23**, 211. — Gibt mit SiH_3Cl Methylmonosilan, mit SiH_2Cl_2 Dimethylmonosilan (ST., So.). Liefert mit Diisobutylacetylchlorid α.α-Diisobutyl-aceton (F.).

Zinkdiäthyl $C_4H_{10}Zn = (C_2H_5)_2Zn$ *(S. 672)*. Zerfällt im ultravioletten Licht unter Bildung von Zink und Äthan (BERTHELOT, GAUDECHON, *C. r.* **156**, 1245). Durch Einw. von wasserfreiem H_2O_2 auf eine äther. Lösung entsteht ein Zinkperoxyd (EBLER, KRAUSE, *Z. anorg. Ch.* **71**, 157). In Äther gelöstes Zinkdiäthyl gibt mit dampfförmigem Hydrazin Äthan und Zinkhydrazid (E., K., *B.* **43**, 1691). Liefert mit Rhodan (S. 72) Äthylrhodanid und Zinkrhodanid (SÖDERBÄCK, *A.* **419**, 269).

2. Verbindungen R · Zn · OH.

Über Darstellung und präparative Anwendung der Alkylzinkhalogenide R·ZnHlg vgl. BLAISE, *Bl.* [4] **9**, I—XXVI; *C.* **1911** I, 1807; W. SCHLENK in J. HOUBEN, Die Methoden der organischen Chemie, 2. Aufl. Bd. IV [Leipzig 1924], S. 896.

1. **Methylzinkhydroxyd** $CH_4OZn = CH_3 \cdot Zn \cdot OH$. — Methylzinkjodid $CH_3IZn = CH_3 \cdot ZnI$. *Darst.* einer benzolischen Lösung: Man erhitzt 105 g Methyljodid mit 105 g Kupfer-Zink-Paar, 22,5 g absol. Essigester und 45 g trocknem Benzol auf 90°, verdünnt mit 45 g Benzol, läßt abkühlen und dekantiert (BLAISE, PICARD, *Bl.* [4] **11**, 588). — Liefert mit Trichloracetylchlorid den Trichloressigsäureester des β.β.β-Trichlor-tert.-butylalkohols und etwas α.α.α-Trichlor-aceton (B., *C. r.* **155**, 1253; *Bl.* [4] **15**, 734). Gibt mit Dichlor-äthoxy-essigsäureäthylester α-Äthoxy-isobuttersäureäthylester (B., P., *C. r.* **152**, 447; *Bl.* [4] **11**, 588). Gibt mit Adipinsäureäthylesterchlorid den Äthylester der δ-Acetyl-n-valeriansäure (B., KOEHLER, *C. r.* **148**, 490; *Bl.* [4] **7**, 221). Gibt mit Adipinsäuredichlorid Octandion-(2.7) und reagiert analog mit den Dichloriden der Pimelinsäure, Korksäure und Azelainsäure (B., K., *C. r.* **148**, 490; *Bl.* [4] **5**, 684). Durch Einw. von α-Trichloracetoxy-isobutyrylchlorid entsteht 2.4.4-Trimethyl-2-trichlormethyl-1.3-dioxolon-(5)

$(CH_3)_2C—O—C(CH_3)\cdot CCl_3$
$\quad\;\; CO——O$ (Syst. No. 2738) (B., *C. r.* **155**, 1253; *Bl.* [4] **15**, 735).

2. **Äthylzinkhydroxyd** $C_2H_6OZn = C_2H_5 \cdot Zn \cdot OH$. — Äthylzinkjodid $C_2H_5IZn = C_2H_5 \cdot ZnI$ *(S. 676)*. *Darst.* einer benzolischen Lösung: Man erwärmt 83 g Äthyljodid, 74 g Kupfer-Zink-Paar, 16 g absol. Essigester und 32 g Benzol auf 90°, läßt

erkalten, fügt 32 g Benzol zu und dekantiert (BLAISE, PICARD, *A. ch.* [8] **26**, 265). — Aus Äthylzinkjodid und Diäthyloxalat entsteht eine Verbindung $C_8H_{15}O_3IZn$, die bei der Einw. von Wasser α-Oxy-diäthylessigsäureäthylester liefert (B., *Bl.* [4] **9**, XV). Äthylzinkjodid gibt mit Dichlor-äthoxy-essigsäureäthylester α-Äthoxy-diäthylessigsäureäthylester (B., P., *C. r.* **152**, 447; *Bl.* [4] **11**, 589). Aus Äthylzinkjodid und Adipinsäureäthylesterchlorid entsteht der Äthylester der δ-Propionyl-n-valeriansäure; analog verläuft die Umsetzung mit Pimelinsäureäthylesterchlorid und Korksäureäthylesterchlorid (BL., KOEHLER, *C. r.* **148**, 490; *Bl.* [4] **7**, 224). Äthylzinkjodid liefert mit Adipinsäuredichlorid Decandion-(3.8) und reagiert analog mit den Dichloriden der Pimelinsäure und Korksäure (B., K., *C. r.* **148**, 491; *Bl.* [4] **5**, 685). Äthylzinkjodid gibt mit Äthoxyacetylchlorid Äthoxymethyl-äthyl-keton und Äthylpropyläther (BLAISE, PICARD, *A. ch.* [8] **25**, 255), mit Isobutyloxy-acetylchlorid Propylisobutyläther und Isobutyloxymethyl-äthyl-keton, mit Phenoxyacetylchlorid Phenoxymethyl-äthyl-keton und Phenoxyessigsäurephenylester (B., P., *C. r.* **152**, 269; *A. ch.* [8] **26**, 265, 275), mit α-Äthoxy-n-capronsäurechlorid den Äthyläther des Äthylbutylcarbinols und α-Äthoxy-n-capronsäureäthylester (B., P., *C. r.* **152**, 446; *A. ch.* [8] **26**, 285). Gibt mit Chloracetylmilchsäurechlorid 4-Methyl-2-chlormethyl-2-äthyl-1.3-dioxolon-(5)

$$\begin{array}{l} OC\text{—}O \\ CH_3\cdot CH\text{—}O \end{array}\!\!>\!C(C_2H_5)\cdot CH_2Cl$$

(Syst. No. 2738) und reagiert analog mit α-Dichloracetoxy-isobutyrylchlorid und α-[α-Chlor-butyryloxy]-isobutyrylchlorid (BLAISE, *C. r.* **155**, 48, 1252; *Bl.* [4] **15**, 670, 672, 730); mit Succinyl-bis-[α-oxy-isobutyrylchlorid] entstehen außer der Verbindung

$$\begin{array}{l} (CH_3)_2C\text{—}O\text{—}C(C_2H_5)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot (C_2H_5)C\text{—}O\text{—}C(CH_3)_2 \\ \quad CO\text{——}O \qquad\qquad\qquad\qquad\qquad O\text{——}CO \end{array}$$

(Syst. No. 3012) Produkte, die bei der Verseifung Äthyl-[α-oxy-isopropyl]-keton, α-Oxy-isobuttersäure und β-Propionyl-propionsäure liefern (B., *C. r.* **158**, 505). Äthylzinkjodid gibt mit Benzolsulfochlorid benzolsulfinsaures Zink und wenig Äthylphenylsulfon (B., *Bl.* [4] **9**, XXIV).

3. **Propylzinkhydroxyd** $C_3H_8OZn = CH_3\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot Zn\cdot OH$. — Propylzinkjodid $C_3H_7IZn = CH_3\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot ZnI$. *Darst.* einer Lösung von Propylzinkjodid in Toluol: BLAISE, *Bl.* [4] **15**, 670. — Propylzinkjodid liefert mit Formylmilchsäurechlorid 4-Methyl-2-propyl-1.3-dioxolon-(5) (Formel I) und 2.4-Dimethyl-1.3-dioxolon-(5) (Formel II) (Syst. No. 2738) und reagiert analog mit α-Chloracetoxy-isobutyrylchlorid (B., *C. r.* **154**, 1087; **155**, 48; *Bl.* [4] **15**, 664, 670). Gibt mit α-Formyloxy-isobutyrylchlorid

$$\text{I.}\ \begin{array}{l} OC\text{——}O \\ CH_3\cdot CH\text{—}O \end{array}\!\!>\!CH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_3 \qquad \text{II.}\ \begin{array}{l} OC\text{——}O \\ CH_3\cdot CH\text{—}O \end{array}\!\!>\!CH\cdot CH_3$$

$$\text{III.}\ \begin{array}{l} OC\text{—}O \\ (CH_3)_2C\text{—}O \end{array}\!\!>\!CH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_3$$

4.4-Dimethyl-2-propyl-1.3-dioxolon-(5) (Formel III) (Syst. No. 2738) (B., *C. r.* **154**, 1087; *Bl.* [4] **15**, 664), mit α-Äthoxalyloxy-isobutyrylchlorid 4.4-Dimethyl-2-propyl-1.3-dioxolon-(5)-carbonsäure-(2)-äthylester (Syst. No. 2895) (B., *C. r.* **157**, 1442; *Bl.* [4] **19**, 13). Liefert mit Chlor-äthoxy-essigsäureäthylester α-Äthoxy-n-valeriansäureäthylester (B., PICARD, *C. r.* **152**, 961; *Bl.* [4] **11**, 543, 544).

4. **Butylzinkhydroxyd** $C_4H_{10}OZn = CH_3\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot Zn\cdot OH$. — Butylzinkjodid $C_4H_9IZn = CH_3\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot ZnI$. *Darst.:* BLAISE, PICARD, *A. ch.* [8] **25**, 257. — Gibt mit Bernsteinsäureäthylesterchlorid den Äthylester der β-n-Valeryl-propionsäure (B., KOEHLER, *C. r.* **148**, 490; *Bl.* [4] **7**, 226), mit Äthoxyacetylchlorid Äthoxymethyl-butyl-keton, Äthoxyessigsäureäthylester und Äthyl-n-amyl-äther (B., P.).

5. **Isoamylzinkhydroxyd** $C_5H_{12}OZn = C_5H_{11}\cdot Zn\cdot OH$. — Isoamylzinkjodid $C_5H_{11}IZn = C_5H_{11}\cdot ZnI$. *Darst.:* BLAISE, PICARD, *A. ch.* [8] **25**, 264. — Gibt mit Äthoxyacetylchlorid Äthoxymethyl-isoamyl-keton und den Äthyläther des Isoamylcarbinols.

6. **n-Heptyl-zinkhydroxyd** $C_7H_{16}OZn = CH_3\cdot [CH_2]_5\cdot CH_2\cdot Zn\cdot OH$. — n-Heptyl-zinkjodid $C_7H_{15}IZn = CH_3\cdot [CH_2]_5\cdot CH_2\cdot ZnI$. *Darst.:* BLAISE, PICARD, *A. ch.* [8] **25**, 266. — Gibt mit Äthoxyacetylchlorid Äthyl-n-octyl-äther (B., P., *C. r.* **152**, 269; *A. ch.* [8] **25**, 266).

XXIII. C-Cadmium-Verbindungen.

Cadmiumdimethyl $C_2H_6Cd = (CH_3)_2Cd$ *(S. 677)*. *B.* Aus Methylmagnesiumbromid und $CdBr_2$ in Äther (Krause, *B.* **50**, 1817). — Leicht bewegliche, dumpf riechende Flüssigkeit. Reizt zu Tränen. Erstarrt beim Abkühlen zu kurzen Nadeln. F: —4,5° (korr.). Kp_{758}: 105,5°. $D_4^{17,3}$: 1,9852. $n_\alpha^{17,9}$: 1,57766; $n_D^{17,9}$: 1,58488; $n_\beta^{17,9}$: 1,60381; $n_\gamma^{17,9}$: 1,62053. Mischbar mit den meisten organischen Lösungsmitteln. Mit Ätherdampf flüchtig. — Hält sich bei Ausschluß von Luft und Licht unverändert. Brennt mit rötlichweißer Flamme unter Entwicklung eines braunen Rauches. Wird durch Wasser unter Bildung von Methan und $Cd(OH)_2$ zersetzt.

Cadmiumdiäthyl $C_4H_{10}Cd = (C_2H_5)_2Cd$ *(S. 677)*. *B.* Aus Äthylmagnesiumbromid und $CdBr_2$ in Äther (Krause, *B.* **50**, 1819). — Riecht unangenehm. F: —21° (korr.). $Kp_{19,5}$: 64,0°. $D_4^{21,7}$: 1,6531. $n_\alpha^{18,1}$: 1,56152; $n_D^{18,1}$: 1,56798; $n_\beta^{18,1}$: 1,58447; $n_\gamma^{18,1}$: 1,59887. Mischbar mit den meisten organischen Lösungsmitteln. — In Stickstoffatmosphäre haltbar. Raucht an der Luft und entzündet sich bisweilen beim Austropfen. Färbt sich bei langsamem Luftzutritt stahlblau und scheidet später schwarze Niederschläge aus. Verpufft beim Erhitzen auf 180°. Wird durch Wasser zersetzt.

Cadmiumdipropyl $C_6H_{14}Cd = (CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2)_2Cd$. *B.* Aus Propylmagnesiumchlorid und $CdBr_2$ in Äther (Krause, *B.* **50**, 1820). — Riecht unangenehm. F: —83°. $Kp_{21,5}$: 84°. $D_4^{19,4}$: 1,4184. $n_\alpha^{17,6}$: 1,52412; $n_D^{17,6}$: 1,52906; $n_\beta^{17,6}$: 1,54267; $n_\gamma^{17,6}$: 1,55452. Mischbar mit den meisten organischen Lösungsmitteln. — Verhält sich chemisch wie Cadmiumdiäthyl.

Cadmiumdibutyl $C_8H_{18}Cd = (CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2)_2Cd$. *B.* Aus Butylmagnesiumbromid und $CdBr_2$ in Äther (Krause, *B.* **50**, 1821). — Riecht unangenehm. F: —48°. $Kp_{12,5}$: 103,5° (unter geringer Zersetzung). $D_4^{19,7}$: 1,3054. $n_\alpha^{19,5}$: 1,51100; $n_D^{19,5}$: 1,51546; $n_\beta^{19,5}$: 1,52762; $n_\gamma^{19,5}$: 1,53793. Mischbar mit den meisten organischen Lösungsmitteln. — Verhält sich chemisch wie Cadmiumdiäthyl.

Cadmiumdiisobutyl $C_8H_{18}Cd = [(CH_3)_2CH \cdot CH_2]_2Cd$. *B.* Aus Isobutylmagnesiumbromid und $CdBr_2$ in Äther (Krause, *B.* **50**, 1822). — Riecht unangenehm. F: —37°. Kp_{20}: 90,5°; Kp_{25}: 94,3°. $D_4^{20,0}$: 1,2674. $n_\alpha^{18,0}$: 1,49528; $n_D^{18,0}$: 1,49966; $n_\beta^{18,0}$: 1,51160; $n_\gamma^{18,0}$: 1,52173.

Cadmiumdiisoamyl $C_{10}H_{22}Cd = (C_5H_{11})_2Cd$. *B.* Aus Isoamylmagnesiumbromid und $CdBr_2$ in Äther (Krause, *B.* **50**, 1822). — Riecht unangenehm. F: ca. —115°. Kp_{15}: 121,5° (unter geringer Zersetzung). $D_4^{21,6}$: 1,2184. n_α^{19}: 1,49967; n_D^{19}: 1,50389; n_β^{19}: 1,51470; n_γ^{19}: 1,52412; $n_\alpha^{20,6}$: 1,49505; $n_D^{20,6}$: 1,49907.

XXIV. C-Quecksilber-Verbindungen.

Literatur: F. C. WHITMORE, Organic compounds of mercury [New-York 1921].

1. Verbindungen, die vom Typus R · HgH ableitbar sind.

A. Derivate der Kohlenwasserstoffe.

Quecksilberdimethyl $C_2H_6Hg = (CH_3)_2Hg$ *(S. 678)*. *B.* Aus $HgCl_2$ und Aluminiumcarbid in schwach saurer wäßriger Lösung (HILPERT, DITMAR, *B.* **46**, 3740). Entsteht, wenn man den bei der Elektrolyse von Methylquecksilberchlorid in flüssigem Ammoniak an der Kathode auftretenden Niederschlag sich auf Zimmertemperatur erwärmen läßt (KRAUS, *Am. Soc.* **35**, 1736). Beim Erwärmen von Methylquecksilbersulfid (H., D.). — *Darst.* Bei der Darstellung nach FRANKLAND, DUPPA (*Soc.* **16**, 416, 424; *A.* **130**, 105, 117) ist es vorteilhaft, den Essigsäureäthylester durch den Methylester zu ersetzen (JONES, WERNER, *Am. Soc.* **40**, 1271). — Kp: 95° (J., W.). Ultraviolettes Absorptionsspektrum in äther. Lösung: CRYMBLE, *Soc.* **105**, 667. Emissionsspektrum des Dampfes beim Durchgang einer elektrischen Entladung: STEAD, *C.* **1912** I, 199. Magnetische Susceptibilität: PASCAL, *C. r.* **156**, 324. — In Ligroin gelöstes Quecksilberdimethyl gibt mit Natrium bei 65° in Stickstoffatmosphäre Natriummethyl (S. 618) (SCHLENK, HOLTZ, *B.* **50**, 266). Gibt mit Eisessig bei 250° Quecksilber und Methan (J., W.). Liefert mit Lithiumäthyl in Benzin Lithiummethyl (S. 618) und Quecksilberdiäthyl (SCH., H., *B.* **50**, 271).

Quecksilberdiäthyl $C_4H_{10}Hg = (C_2H_5)_2Hg$ *(S. 679)* [1]. *B.* Bei der Umsetzung von Lithiumäthyl mit Quecksilberdimethyl oder Quecksilberdiphenyl in Benzin bezw. Benzol (SCHLENK, HOLTZ, *B.* **50**, 271). — Ultraviolettes Absorptionsspektrum in alkoh. Lösung: CRYMBLE, *Soc.* **105**, 667. Magnetische Susceptibilität: PASCAL, *C. r.* **156**, 324. — Gibt mit Natrium in Ligroin Natriumäthyl (S. 618), mit Lithium in Benzol oder Ligroin Lithiumäthyl (S. 618) (SCHLENK, HOLTZ, *B.* **50**, 267, 272; vgl. BUCKTON, *A.* **112**, 222; SCHORIGIN, *B.* **41**, 2717, 2723; **43**, 1931). Beim Erhitzen mit Eisessig auf 180—190° entstehen Quecksilber, Äthylacetat, Äthan und wenig Äthylen (JONES, WERNER, *Am. Soc.* **40**, 1270).

Quecksilberdipropyl $C_6H_{14}Hg = (CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2)_2Hg$ *(S. 679)*. Liefert in Ligroin mit Natrium Natriumpropyl, in Benzol mit Lithium Lithiumpropyl (SCHLENK, HOLTZ, *B.* **50**, 267, 273).

Quecksilberdiisobutyl $C_8H_{18}Hg = [(CH_3)_2CH \cdot CH_2]_2Hg$ *(S. 680)*. Magnetische Susceptibilität: PASCAL, *C. r.* **156**, 324.

Quecksilberdiisoamyl $C_{10}H_{22}Hg = (C_5H_{11})_2Hg$ *(S. 680)*. Magnetische Susceptibilität: PASCAL, *C. r.* **156**, 324. — Gibt beim Erhitzen mit Eisessig auf 200° Quecksilber, Isopentan und Isoamylacetat (JONES, WERNER, *Am. Soc.* **40**, 1269).

Quecksilber-di-n-octyl $C_{16}H_{34}Hg = (CH_3 \cdot [CH_2]_7)_2Hg$ *(S. 680)*. Gibt in Benzin mit Natrium Natrium-n-octyl (S. 619) (SCHLENK, HOLTZ, *B.* **50**, 268).

B. Derivate der Carbonsäuren.

β.β'-Quecksilber-dipropionsäure $C_6H_{10}O_4Hg = Hg(CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H)_2$ *(S. 680)*. Besitzt nur sehr geringe Giftwirkung (MÜLLER, SCHOELLER, SCHRAUTH, *Bio. Z.* **33**, 387).

[1]) Vgl. dazu SCHLENK, BERGMANN, *A.* **463**, 192 Anm. 3.

2. Hydroxymercuri-Verbindungen $R \cdot Hg \cdot OH$.

A. Monohydrooxymercuri-Kohlenwasserstoffe.

1. Verbindungen $C_nH_{2n+1} \cdot Hg \cdot OH$, Alkylquecksilberhydroxyde.

1. **Hydroxymercuri-methan, Methylquecksilberhydroxyd** $CH_4OHg = CH_3 \cdot Hg \cdot OH$ *(S. 681)*. *B.* Das Chlorid entsteht aus Aluminiumcarbid und $HgCl_2$ in 10%iger Salzsäure (HILPERT, DITMAR, *B.* **46**, 3740). — Chlorid $CH_3 \cdot HgCl$. Ist mit Wasserdampf flüchtig (H., D.). Ultraviolettes Absorptionsspektrum von Methylquecksilberchlorid-Lösungen: LEY, FISCHER, *Z. anorg. Ch.* **82**, 337; CRYMBLE, *Soc.* **105**, 667. Gibt bei der Elektrolyse in flüssigem Ammoniak eine fein verteilte schwarze Masse (freies Methylquecksilber $CH_3 \cdot Hg$?), die den elektrischen Strom gut leitet und bei allmählichem Erwärmen auf gewöhnliche Temperatur in Quecksilber und Quecksilberdimethyl zerfällt (KRAUS, *Am. Soc.* **35**, 1735). — Bromid. Ultraviolettes Absorptionsspektrum in Alkohol: C. — Jodid $CH_3 \cdot HgI$. Ultraviolettes Absorptionsspektrum in Alkohol: C. — Sulfid. *B.* Aus dem Chlorid und H_2S in Wasser (H., D.). Weißer Niederschlag von äußerst unangenehmem Geruch. Liefert beim Erwärmen HgS und Quecksilberdimethyl. — Nitrat. Erzeugt Wunden auf der Haut (K.).

2. **Hydroxymercuri-äthan, Äthylquecksilberhydroxyd** $C_2H_6OHg = C_2H_5 \cdot Hg \cdot OH$ *(S. 681)*. — Chlorid $C_2H_5 \cdot HgCl$. Ultraviolettes Absorptionsspektrum von Lösungen: LEY, FISCHER, *Z. anorg. Ch.* **82**, 337; CRYMBLE, *Soc.* **105**, 667. Elektrolyse einer Lösung in flüssigem Ammoniak: KRAUS, *Am. Soc.* **35**, 1737. Liefert mit $C_6H_5 \cdot MgBr$ die Verbindung $C_6H_5 \cdot Hg \cdot C_2H_5$ (Syst. No. 2340) (HILPERT, GRÜTTNER, *B.* **48**, 912). Umsetzung mit Zinkdimethyl: FRANKLAND, *A.* **111**, 59; *J.* **1859**, 413; H., G., *B.* **48**, 906. — Jodid. Ultraviolettes Absorptionsspektrum in Alkohol: C.

3. **α-Hydroxymercuri-propan, Propylquecksilberhydroxyd** $C_3H_8OHg = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot Hg \cdot OH$ *(S. 682)*. Elektrolyse einer Lösung des Chlorids in flüssigem Ammoniak: KRAUS, *Am. Soc.* **35**, 1737.

4. **Isoamylquecksilberhydroxyd** $C_5H_{12}OHg = C_5H_{11} \cdot Hg \cdot OH$ *(S. 682)*. Elektrolyse einer Lösung des Chlorids in flüssigem Ammoniak: KRAUS, *Am. Soc.* **35**, 1737.

5. **α-Hydroxymercuri-n-octan, n-Octyl-quecksilberhydroxyd** $C_8H_{18}OHg = CH_3 \cdot [CH_2]_7 \cdot Hg \cdot OH$ *(S. 682)*. Elektrolyse einer Lösung des Chlorids in flüssigem Ammoniak: KRAUS, *Am. Soc.* **35**, 1737.

2. Verbindung $C_nH_{2n-1} \cdot Hg \cdot OH$.

Vinylquecksilberhydroxyd $C_2H_4OHg = CH_2:CH \cdot Hg \cdot OH$.

[β-Chlor-vinyl]-quecksilberchlorid(?) $C_2H_2Cl_2Hg = CHCl:CH \cdot HgCl$(?) s. bei Acetylen, Ergw. Bd. I, S. 105.

B. Bis-hydroxymercuri-Kohlenwasserstoffe.

α.ε-Bis-hydroxymercuri-pentan, Pentamethylen-bis-quecksilberhydroxyd $C_5H_{12}O_2Hg_2 = HO \cdot Hg \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot Hg \cdot OH$. *B.* Das Bromid entsteht aus Pentamethylen-bis-magnesiumbromid und $HgBr_2$ (HILPERT, GRÜTTNER,

B. **47**, 180). Die Halogenide entstehen aus Cyclopentamethylenquecksilber durch Einw. von Halogenen oder Quecksilberhalogeniden (H., G., *B.* **47**, 190). Die freie Base erhält man aus dem in etwas heißem Xylol gelösten Bromid durch Kochen mit Silberoxyd und 80%igem Alkohol (H., G., *B.* **47**, 183). — Nadeln (aus absol. Alkohol). Zersetzt sich nach vorherigem Sintern bei 155°. Löst sich in verd. Alkohol leichter, in Pyridin schwerer als das Bromid (H., G., *B.* **47**, 183). — Beim Kochen des Jodids mit Jod in Benzol entstehen 1.5-Dijodpentan und HgI_2 (H., G., *B.* **47**, 182). Das Bromid liefert mit $C_6H_5\cdot MgBr$ die Verbindung $C_6H_5\cdot Hg\cdot[CH_2]_5\cdot Hg\cdot C_6H_5$ (Syst. No. 2340) (H., G., *B.* **47**, 184). — Chlorid $C_5H_{10}Cl_2Hg_2 = ClHg\cdot[CH_2]_5\cdot HgCl$. Nadeln (aus Benzol). F: 184° (H., G., *B.* **47**, 184). — Bromid $C_5H_{10}Br_2Hg_2 = BrHg\cdot[CH_2]_5\cdot HgBr$. Nadeln (aus Toluol). F: 150°. Sehr wenig löslich in heißem Wasser, Petroläther, Äther, ziemlich leicht in siedendem Toluol, sehr leicht in kaltem Pyridin, Anilin und Dimethylanilin. — Jodid $C_5H_{10}I_2Hg_2 = IHg\cdot[CH_2]_5\cdot HgI$. Nadeln (aus Benzol + Alkohol). F: 117°. Etwas schwerer löslich als das Bromid. — Sulfid $[C_5H_{10}Hg_2]S$. *B.* Durch Einleiten von H_2S in eine eiskalte Lösung des Bromids in Pyridin (H., G., *B.* **47**, 182). Amorphes Pulver. Etwas löslich in Anilin und Pyridin, sonst fast unlöslich. Scheidet beim Erhitzen auf 160° oder beim Erwärmen mit Anilin oder Pyridin auf 70° HgS ab. Zerfällt beim Erhitzen auf 190° unter 1 mm Druck in Quecksilber und eine unerträglich riechende krystallinische Substanz. — Sulfat $[C_5H_{10}Hg_2]SO_4$. Mikroskopische Nädelchen. Färbt sich oberhalb 150° plötzlich schwarz. — Nitrat. Mikroskopische Nädelchen. Ziemlich leicht löslich in kaltem verdünntem Alkohol. — Azelainsaures Salz $[C_5H_{10}Hg_2]C_9H_{14}O_4$. Schuppen (aus Pyridin). Verkohlt beim Erhitzen.

Verbindung $C_7H_{10}Hg_2$. *B.* Man leitet Acetylen in eine ammoniakalische Lösung von Pentamethylen-bis-quecksilbernitrat in Alkohol (Hilpert, Grüttner, *B.* **47**, 184). — Flockig. Unlöslich in organischen Lösungsmitteln. — Färbt sich beim Erhitzen braun bis schwarz und verbrennt, ohne zu schmelzen. Gibt mit Jod in Benzol Quecksilberjodid, 1.5-Dijod-pentan und anscheinend Dijodacetylen.

C. Hydroxymercuri-Derivate der Oxy-Verbindungen.

Hydroxymercuriderivate des Äthanols $C_2H_6O = CH_3\cdot CH_2\cdot OH$[1]).

Methyl-[β-hydroxymercuri-äthyl]-äther $C_3H_8O_2Hg = CH_3\cdot O\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot Hg\cdot OH$[1]). Nur in Form von Salzen bekannt. — *B.* Das Acetat entsteht durch Einw. von Äthylen auf eine Suspension von Mercuriacetat in Methanol (Schoeller, Schrauth, Essers, *B.* **46**, 2866). — Bromid $CH_3\cdot O\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot HgBr$. Blättchen (aus wäßr. Alkohol), Nädelchen (aus Äthylacetat + Petroläther). F: 58°. Sehr leicht löslich in organischen Flüssigkeiten außer Petroläther, ziemlich schwer in kaltem Wasser. — Jodid $CH_3\cdot O\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot HgI$. Blättchen (aus Essigester + Petroläther). Zersetzt sich beim Aufbewahren. — Acetat $CH_3\cdot O\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot Hg\cdot O\cdot CO\cdot CH_3$. Nadeln (aus Petroläther). F: 42°. Leicht löslich in Wasser und organischen Lösungsmitteln. Entfärbt wäßr. $KMnO_4$-Lösung und äther. Jodlösung. Gibt mit alkal. $SnCl_2$-Lösung metallisches Quecksilber. Gibt mit verd. Salzsäure ein Chlorid, das sich bei Einw. von überschüssiger Salzsäure unter Entwicklung von Äthylen zersetzt. Gibt mit Ammoniumsulfid ein amorphes Sulfid, das leicht in HgS übergeht. Erzeugt auf der Haut Blasen.

β-Hydroxymercuri-diäthyläther $C_4H_{10}O_2Hg = C_2H_5\cdot O\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot Hg\cdot OH$[1]). Nur in Form von Salzen bekannt. — *B.* Das Acetat entsteht durch Einw. von Äthylen auf eine Suspension von Mercuriacetat in absol. Alkohol (Schoeller, Schrauth, Essers, *B.* **46**, 2868). — Chlorid $C_2H_5\cdot O\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot HgCl$. Nadeln (aus Essigester + Petroläther). F: 92°. Sehr leicht löslich in Alkohol, Chloroform, Essigester, Aceton, leicht in Äther und Benzol, ziemlich schwer in Wasser, sehr wenig in Petroläther und Ligroin. — Acetat $C_2H_5\cdot O\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot Hg\cdot O\cdot CO\cdot CH_3$. Nadeln (aus Petroläther). Sintert bei 33°, F: 36°. Sehr leicht löslich in Wasser und organischen Lösungsmitteln außer Petroläther.

---

[1]) Die hier als $CH_3\cdot O\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot Hg\cdot Ac$ und $C_2H_5\cdot O\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot Hg\cdot Ac$ aufgeführten Verbindungen werden nach dem Literatur-Schlußtermin des Ergänzungswerkes [1. I. 1920] von Manchot (*B.* **53**, 986; **54**, 571; vgl. jedoch Schoeller, *B.* **53**, 2144) als Anlagerungsverbindungen aus Äthylen und $CH_3\cdot O\cdot Hg\cdot Ac$ bezw. $C_2H_5\cdot O\cdot Hg\cdot Ac$ aufgefaßt. Analog formuliert Manchot (*A.* **420**, 170) die im *Hptw.* aufgeführten Verbindungen $HO\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot Hg\cdot Ac$ als $C_2H_4 + Ac\cdot Hg\cdot OH$, die Verbindungen $O(CH_2\cdot CH_2\cdot Hg\cdot Ac)_2$ als $2C_2H_4 + (Ac\cdot Hg)_2O$.

D. Hydroxymercuri-Derivate der Oxo-Verbindungen.

Hydroxymercuriderivat des Hexandions-(2.5) $C_6H_{10}O_2 = CH_3 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_3$.

α-Hydroxymercuri-α-[thioacetonyl]-aceton $C_6H_{10}O_2SHg = CH_3 \cdot CS \cdot CH_2 \cdot CH(Hg \cdot OH) \cdot CO \cdot CH_3$ bezw. **2-Oxy-3-hydroxymercuri-2.5-dimethyl-2.3-dihydro-thiophen** $C_6H_{10}O_2SHg = \begin{matrix} HC\text{——}CH \cdot Hg \cdot OH \\ CH_3 \cdot \overset{\|}{C} \cdot S \cdot \overset{|}{C}(CH_3) \cdot OH \end{matrix}$. *B.* Die Mercurichloridverbindung des Chlorids entsteht aus 2.5-Dimethyl-thiophen durch Einw. von $HgCl_2$ und Natriumacetat in Alkohol (STEINKOPF, BAUERMEISTER, *A.* **403**, 65). — $C_6H_9OClSHg + HgCl_2$. Krystalle (aus Alkohol). F: 186—187°. Unlöslich in Wasser, sehr wenig löslich in Äther, ziemlich leicht in heißem Alkohol, Chloroform, Benzol, sehr leicht in heißem Aceton. Gibt beim Kochen mit Alkohol das Chlorid des 3-Hydroxymercuri-2.5-dimethyl-thiophens (Syst. No. 2665).

E. Hydroxymercuri-Derivate der Carbonsäuren.

1. Hydroxymercuri-Derivate der Monocarbonsäuren.

1. Hydroxymercuriderivate der Ameisensäure $CH_2O_2 = HCO_2H$ s. S. 61.

2. Hydroxymercuriderivat der Methancarbonsäure $C_2H_4O_2 = CH_3 \cdot CO_2H$.

Hydroxymercuri-essigsäure $C_2H_4O_3Hg = HO_2C \cdot CH_2 \cdot Hg \cdot OH$ *(S. 687)*. Natriumsalz des Thiosulfats $Na_2C_2H_2O_5S_2Hg = NaO_2C \cdot CH_2 \cdot Hg \cdot S_2O_3Na$. *B.* Aus Hydroxymercuri-essigsäureanhydrid und Natriumthiosulfatlösung (SCHOELLER, SCHRAUTH, D.R.P. 221483; *C.* **1910** I, 1767; *Frdl.* **9**, 1067). Pulver. Sehr leicht löslich in Wasser mit neutraler Reaktion.

Hydroxymercuriessigsäure-anhydrid $[C_2H_2O_2Hg]_x = [\overline{O \cdot CO \cdot CH_2 \cdot Hg}]_x$ *(S. 688)*. Gibt mit $Na_2S_2O_3$ in Wasser die Verbindung $Na_2C_2H_2O_5S_2Hg$ (s. o.) (SCHOE., SCHR.).

3. Hydroxymercuriderivat der Äthancarbonsäure $C_3H_6O_2 = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$.

β-Hydroxymercuri-propionsäure $C_3H_6O_3Hg = HO_2C \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot Hg \cdot OH$ *(S. 688)*. Das Natriumsalz ist sehr giftig (MÜLLER, SCHOELLER, SCHRAUTH, *Bio. Z.* **33**, 387).

2. Hydroxymercuri-Derivate der Dicarbonsäuren.

a) Derivate von Dicarbonsäuren $C_nH_{2n-2}O_4$.

1. Hydroxymercuriderivate der Methandicarbonsäure $C_3H_4O_4 = HO_2C \cdot CH_2 \cdot CO_2H$.

Hydroxymercuri-cyanessigsäure $C_3H_3O_3NHg = HO \cdot Hg \cdot CH(CN) \cdot CO_2H$. *B.* Aus Cyanessigsäure und Quecksilberoxyd in Wasser; die Salze entstehen aus Quecksilberoxyd und den entsprechenden cyanessigsauren Salzen (PETTERSON, *J. pr.* [2] **86**, 464). — Krystallinisch. — $NaC_3H_2O_3NHg$. Klebrig. — $KC_3H_2O_3NHg$. Krystallinisch. — $Ba(C_3H_2O_3NHg)_2$.

Hydroxymercuri-cyanessigsäure-methylester $C_4H_5O_3NHg = HO \cdot Hg \cdot CH(CN) \cdot CO_2 \cdot CH_3$. *B.* Aus Cyanessigsäuremethylester und Mercuriacetat in wäßr. Methanol (PETTERSON, *J. pr.* [2] **86**, 468). — Mikrokrystallinisches Pulver.

Hydroxymercuri-cyanessigsäure-äthylester $C_6H_7O_3NHg = HO \cdot Hg \cdot CH(CN) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Aus Cyanessigsäureäthylester und Mercuriacetat in wäßr. Methanol (PETTERSON, *J. pr.* [2] **86**, 467). — Krystallinisch.

2. Hydroxymercuriderivat der Äthan-dicarbonsäure-(1.1) $C_4H_6O_4 = CH_3 \cdot CH(CO_2H)_2$.

α-Hydroxymercuri-α-cyan-propionsäure $C_4H_5O_3NHg = CH_3 \cdot C(CN)(Hg \cdot OH) \cdot CO_2H$. *B.* Aus α-Cyan-propionsäure und Quecksilberoxyd in verd. Essigsäure (PETTERSON, *J. pr.* [2] **86**, 470). — Schwach gelblich, krystallinisch.

b) Hydroxymercuri-Derivat einer Dicarbonsäure $C_nH_{2n-4}O_4$.

Hydroxymercuriderivat der Buten-(3)-dicarbonsäure-(1.1) $C_6H_8O_4 = CH_2{:}CH \cdot CH_2 \cdot CH(CO_2H)_2$.

Anhydrid der Hydroxymercuri-allylmalonsäure $[C_6H_6O_4Hg]_x = \left[\begin{array}{l} CH_2{:}CH \cdot CH_2 \cdot C(CO_2H) \cdot CO \cdot O \\ \quad\quad\quad Hg \text{———————} \end{array}\right]_x$. *B.* Aus Allylmalonsäure und Mercuriacetat in essigsäurehaltigem Wasser (BILLMANN, HOFF, *R.* **36**, 310). — Mikrokrystallinisch. Sehr wenig löslich in Wasser mit saurer Reaktion; löslich in Alkalien. — Durch Einw. von H_2S auf alkalische Lösungen entsteht Allylmalonsäure.

F. Hydroxymercuri-Derivate der Oxy-carbonsäuren.

1. Hydroxymercuri-Derivate der Oxycarbonsäuren mit 3 Sauerstoffatomen.

1. Hydroxymercuriderivat der 2-Oxy-propan-carbonsäure-(1) $C_4H_8O_3 = CH_3 \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot CO_2H$.

β-Oxy-α-hydroxymercuri-buttersäure $C_4H_8O_4Hg = CH_3 \cdot CH(OH) \cdot CH(CO_2H) \cdot Hg \cdot OH$ *(S. 489)*. Potentiometrische Bestimmung der Mercuri-Ionen in schwefelsauren Lösungen: BILLMANN, HOFF, *R.* **36**, 298, 302.

2. Hydroxymercuriderivat der 3- oder 4-Oxy-butan-carbonsäure-(1) $C_5H_{10}O_3 = CH_3 \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ oder $HO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$.

γ- oder δ-Oxy-δ- oder γ-hydroxymercuri-n-valeriansäure $C_5H_{10}O_4Hg = HO \cdot Hg \cdot CH_2 \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ oder $HO \cdot CH_2 \cdot CH(Hg \cdot OH) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. Über Bildung aus Allylessigsäure und $HgSO_4$ und über potentiometrische Bestimmung der Mercuri-Ionen in den schwefelsauren Lösungen vgl. BILLMANN, HOFF, *R.* **36**, 297.

3. Hydroxymercuriderivate der 8- oder 9-Oxy-heptadecan-carbonsäure-(1) $C_{18}H_{36}O_3 = CH_3 \cdot [CH_2]_8 \cdot CH(OH) \cdot [CH_2]_7 \cdot CO_2H$ oder $CH_3 \cdot [CH_2]_7 \cdot CH(OH) \cdot [CH_2]_8 \cdot CO_2H$.

Methoxy-hydroxymercuri-stearinsäure $C_{19}H_{38}O_4Hg = CH_3 \cdot [CH_2]_7 \cdot CH(Hg \cdot OH) \cdot CH(O \cdot CH_3) \cdot [CH_2]_7 \cdot CO_2H$ oder $CH_3 \cdot [CH_2]_7 \cdot CH(O \cdot CH_3) \cdot CH(Hg \cdot OH) \cdot [CH_2]_7 \cdot CO_2H$. — Chlorid, Methoxy-chlormercuri-stearinsäure $C_{19}H_{37}O_3ClHg$. *B.* Das Natriumsalz entsteht durch Einw. von Mercuriacetat auf in Methanol gelöste Ölsäure und Umsetzung des so erhaltenen Produkts mit NaCl; es bildet eine gelbliche hornartige, in Wasser mit alkal. Reaktion lösliche Masse (Höchster Farbw., D.R.P. 271820; *C.* **1914** I, 1384; *Frdl.* **11**, 1099).

Äthoxy-hydroxymercuri-stearinsäureanhydrid $[C_{20}H_{38}O_3Hg]_x$ = $\left[\begin{array}{l} CH_3\cdot[CH_2]_7\cdot CH\cdot CH(O\cdot C_2H_5)\cdot[CH_2]_7\cdot CO\cdot O \\ \qquad\qquad\quad | \qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\quad | \\ \qquad\qquad\quad Hg\text{———————————} \end{array}\right]_x$ oder $\left[\begin{array}{l} CH_3\cdot[CH_2]_7\cdot CH(O\cdot C_2H_5)\cdot CH\cdot[CH_2]_7\cdot CO\cdot O \\ \qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\quad | \qquad\qquad\quad | \\ \qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\quad Hg\text{—————} \end{array}\right]_x$. *B.* Durch Verseifung von Äthoxy-acetoxymercuri-stearinsäureäthylester (s. u.) mit Alkalilauge (SCHOELLER, SCHRAUTH, D.R.P. 228877; *C.* 1911 I, 102; *Frdl.* 10, 1279).

Äthoxy-hydroxymercuri-stearinsäureäthylester $C_{22}H_{44}O_4Hg$ = $CH_3\cdot[CH_2]_7\cdot CH(Hg\cdot OH)\cdot CH(O\cdot C_2H_5)\cdot[CH_2]_7\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ oder $CH_3\cdot[CH_2]_7\cdot CH(O\cdot C_2H_5)\cdot CH(Hg\cdot OH)\cdot[CH_2]_7\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. — Acetat, Äthoxy-acetoxymercuri-stearinsäureäthylester $C_{24}H_{46}O_5Hg$. *B.* Aus Ölsäureäthylester und Mercuriacetat in einem Gemisch von Wasser, Alkohol und Äther (SCHOELLER, SCHRAUTH, D.R.P. 228877; *C.* 1911 I, 102; *Frdl.* 10, 1279). — Gelbliches Öl. — Gibt bei der Verseifung Äthoxy-hydroxymercuri-stearinsäureanhydrid (s. o.).

4. Hydroxymercuriderivat der 12- oder 13-Oxy-heneikosan-carbonsäure-(1) $C_{22}H_{44}O_3 = CH_3\cdot[CH_2]_8\cdot CH(OH)\cdot[CH_2]_{11}\cdot CO_2H$ oder $CH_3\cdot[CH_2]_7\cdot CH(OH)\cdot[CH_2]_{12}\cdot CO_2H$.

Methoxy-hydroxymercuri-behensäure $C_{23}H_{46}O_4Hg$ = $CH_3\cdot[CH_2]_7\cdot CH(Hg\cdot OH)\cdot CH(O\cdot CH_3)\cdot[CH_2]_{11}\cdot CO_2H$ oder $CH_3\cdot[CH_2]_7\cdot CH(O\cdot CH_3)\cdot CH(Hg\cdot OH)\cdot[CH_2]_{11}\cdot CO_2H$. — Chlorid, Methoxy-chlormercuri-behensäure $C_{23}H_{45}O_3ClHg$. *B.* Das Natriumsalz entsteht durch Einw. von Mercuriacetat auf in Methanol gelöste Erucasäure und Umsetzung des so erhaltenen Produkts mit NaCl; es bildet eine harte, leicht pulverisierbare Masse (Höchster Farbw., D. R. P. 271820; *C.* 1914 I, 1384; *Frdl.* 11, 1099).

2. Hydroxymercuri-Derivate der Oxycarbonsäuren mit 5 Sauerstoffatomen.

Hydroxymercuriderivat der 1-Oxy-äthan-dicarbonsäure-(1.2) $C_4H_6O_5 = HO_2C\cdot CH(OH)\cdot CH_2\cdot CO_2H$.

α-Oxy-α'-hydroxymercuri-bernsteinsäure $C_4H_6O_6Hg$ = $HO_2C\cdot CH(OH)\cdot CH(Hg\cdot OH)\cdot CO_2H$ *(S. 690)*. — Sulfat. *B.* Aus Maleinsäure und $HgSO_4$ in Wasser (BIILMANN, HOFF, *R.* 36, 300). Potentiometrische Bestimmung der Mercuri-Ionen in schwefelsauren Lösungen: B., H.

XXV. C-Lithium-Verbindungen.

1. **Lithiummethyl** CH_3Li. *B.* Aus Lithiumäthyl und Quecksilberdimethyl in Benzin in Stickstoffatmosphäre (SCHLENK, HOLTZ, *B.* **50**, 263, 271). — Farbloses, mikrokrystallinisches Pulver. Sehr wenig löslich in Benzol und Benzin ohne chemische Veränderung. — Zersetzt sich beim Erhitzen, ohne zu schmelzen. Verbrennt an der Luft mit explosionsartiger Heftigkeit.

2. **Lithiumäthyl** $C_2H_5Li = CH_3 \cdot CH_2Li$. *B.* Aus Quecksilberdiäthyl und Lithium in Benzol oder Ligroin bei 65° in Stickstoffatmosphäre (SCHLENK, HOLTZ, *B.* **50**, 263, 272). — Farblose, sechseckige Tafeln (aus Benzol oder Ligroin). F: 95° (unter Stickstoff). Destilliert bei höherer Temperatur zum Teil unzersetzt. Ziemlich löslich in kaltem, leicht in warmem Benzol und Benzin. Die benzolische Lösung leitet den elektrischen Strom nicht. — Entzündet sich an der Luft. Wird durch Äther rasch zersetzt. Gibt mit Quecksilberdimethyl Lithiummethyl und Quecksilberdiäthyl, mit Quecksilberdiphenyl Lithiumphenyl und Quecksilberdiäthyl.

3. **Lithiumpropyl** $C_3H_7Li = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2Li$. *B.* Aus Quecksilberdipropyl und Lithium in Benzol (SCHLENK, HOLTZ, *B.* **50**, 273). — Flüssig. Erstarrt in Kältemischung nicht. — Reagiert mit Wasser unter stürmischer Gasentwicklung.

XXVI. C-Natrium-Verbindungen.

1. **Natriummethyl** CH_3Na. *B.* Aus Quecksilberdimethyl und Natrium in Ligroin bei 65° in Stickstoffatmosphäre (SCHLENK, HOLTZ, *B.* **50**, 266). — Weißliches Pulver. Unlöslich in indifferenten Lösungsmitteln. — Zersetzt sich beim Erhitzen, ohne zu schmelzen. Verbrennt an der Luft explosionsartig. Reagiert mit Benzol unter Bildung von Natriumphenyl.

2. **Natriumäthyl** $C_2H_5Na = CH_3 \cdot CH_2Na$. *B.* Aus Quecksilberdiäthyl und Natrium in Ligroin in Stickstoffatmosphäre (SCHLENK, HOLTZ, *B.* **50**, 267; vgl. BUCKTON, *A.* **112**, 222; SCHORIGIN, *B.* **43**, 1931). — Fast weißes Pulver. Unlöslich in indifferenten Lösungsmitteln (SCHL., H.). Liefert bei der Zersetzung in der Wärme gleiche Volumina Äthan und Äthylen (SCHO., *B.* **43**, 1933). Verbrennt an der Luft heftig (SCHL., H.). Gibt mit CO Propionsäure, Diäthylketon und Triäthylcarbinol (SCHLUBACH, *B.* **52**, 1911). Liefert mit Benzol Äthan und (nicht isoliertes) Natriumphenyl, das bei Behandlung mit CO_2 Natriumbenzoat ergibt; analog reagieren Toluol, Äthylbenzol, o-, m- und p-Xylol, Mesitylen, Cymol, Diphenylmethan und Thiophen (SCHO., *B.* **41**, 2725; **43**, 1940). Gibt bei der Umsetzung mit Äther Natriumäthylat, Äthan und Äthylen, mit Anisol oder Phenetol nach Zersetzung des Reaktionsproduktes mit Wasser Phenol (SCHO., *B.* **43**, 1936). Andere Reaktionen von Natriumäthyl sind im *Hptw. Bd. IV, S. 679* bei Quecksilberdiäthyl abgehandelt.

3. **Natriumpropyl** $C_3H_7Na = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2Na$. *B.* Aus Quecksilberdipropyl und Natrium in Ligroin in Stickstoffatmosphäre (SCHLENK, HOLTZ, *B.* **50**, 267). — Hellgraues Pulver. Verbrennt an der Luft.

4. **Natriumisoamyl** $C_5H_{11}Na$. *B.* Aus Quecksilberdiisoamyl und Natrium (SCHORIGIN, *B.* **43**, 1937). — Liefert mit Diäthyläther Natriumäthylat.

5. **Natrium-n-octyl** $C_8H_{17}Na = CH_3 \cdot [CH_2]_6 \cdot CH_2Na$. *B.* Aus Quecksilber-di-n-octyl und Natrium in Benzin in Stickstoffatmosphäre (SCHLENK, HOLTZ, *B.* **50**, 268). — Schwach gelbliches Pulver. Entzündet sich an der Luft. Unlöslich in indifferenten Lösungsmitteln.

XXVII. C-Kalium-Verbindung.

Über **Kaliumäthyl** vgl. SCHORIGIN, *B.* **43**, 1939.

Register.

Vorbemerkungen s. Hptw. Bd. I, S. 939, 941.

A.

Bis- siehe auch Di-

Bis- siehe auch Di-

D.

Di- siehe auch Bis-

Di- siehe auch *Bis-*

Di- siehe auch Bis-

Di- *siehe auch* *Bis-*

Di- siehe auch Bis-

Di- siehe auch Bis-

Di- siehe auch Bis-

H.

I.

J.

K.

N.

O.

P.

Q.

R.

S.

W.

X.

Z.

Berichtigungen, Verbesserungen, Zusätze.

Zu Bd. I des Ergänzungswerkes.

Seite 43 Zeile 21 v. u. nach: „201)". füge zu: „Einw. von Zinkstaub in 75%igem Alkohol liefert n-Pentan (Fi.)".

„ 45 „ 30—31 v. o. streiche: „in Gegenwart von Nickel bei 200° (Zelinsky, Schtschebbak, Ж. 44, 1883; *B.* 46, 171) oder".

„ 152 „ 2 v. u. statt: „Triisoamylammoniumjodid" lies: „Tetraisoamylammonium-jodid".

„ 173 „ 8 v. o. nach: „Oberflächenspannung" schalte ein: „einer wäßr. Lösung".

„ 189 „ 15 v. o. streiche: „Wurde nicht optisch rein erhalten".

„ 192 „ 8 v. u. nach: „Oberflächenspannung" schalte ein: „einer wäßr. Lösung".

„ 197 „ 13 v. o. statt: „21,6" lies „21,2".

„ 342 „ 12 v. o. statt: „Pentandion-(2.4)-" lies: „2.4-Dioxo-pentan-".

„ 355 „ 16 v. o. statt: „δ-Chlor-α-äthyl-n-valerian-" lies: „δ-Chlor-α-oxy-α-äthyl-n-valerian-".

„ 363 „ 16 v. o. statt: „2.6-Dimethyl-heptandiol-(1.2)-carbonsäure-(1)" lies: „1.2-Dioxy-2.6-dimethyl-heptan-carbonsäure-(1)".

„ 367 „ 11 v. u. statt: „Decanol-(1)-carbonsäure-(1)" lies: „1-Oxy-decan-carbonsäure-(1)".

„ 376 „ 3 v. u. vor: „Bei der Einw." schalte ein: „Liefert mit HN_3 in äther. Lösung Methylcarbamidsäureazid $CH_3 \cdot NH \cdot CO \cdot N_3$ (Oliveri-Mandalà, Calderaro, *G.* 43 I, 539)".

„ 408 „ 11—9 v. u. Der Artikel ***3-Methyl-heptandion-(2.6), α.γ-Diacetyl-butan*** muß lauten:

a) Opt.-akt. Form (im *Hptw.* als linksdrehende Form bezeichnet). *B.* Bei der Oxydation von linksdrehendem Laurolen mit $KMnO_4$ (Noyes, Derick, *Am. Soc.* 31, 672; 32, 1062). — Kp_{750}: 204° (korr.). Das Drehungsvermögen ist schwankend. — {Spaltet beim Erwärmen Wasser ab .... (N., D., *Am. Soc.* 31, 672}; vgl. indessen N., D., *Am. Soc.* 32, 1062). — Das Dioxim $C_8H_{16}O_2N_2$ und das Monophenylhydrazon $C_{14}H_{20}ON_2$ sind flüssig; das Disemicarbazon $C_{10}H_{20}O_2N_6$ schmilzt bei 194° (korr.).

b) Inakt. Form. *B.* Bei der Oxydation von rechtsdrehendem oder inakt. Laurolen mit $KMnO_4$ (N., D., *Am. Soc.* 32, 1063; N., Kyriakides, *Am. Soc.* 32, 1067). — Kp: 203—204°; $Kp_{0,5-1}$: 70—80°. — Das Disemicarbazon $C_{10}H_{20}O_2N_6$ schmilzt bei 192° (korr.), erstarrt wieder und schmilzt bei 225° (korr.); ein Präparat zeigte nur den Schmelzpunkt 228° (korr.) (N., D.). — Oxim und Phenylhydrazon sind flüssig (N., D.).

„ 434 „ 3—2 v. u. statt: „1-Amino-pentantetrol-(2.3.4.5)-" lies: „2.3.4.5-Tetraoxy-1-amino-pentan-".

„ 438 „ 32 v. o. und Zeile 2 v. u. statt: „1-Amino-pentantetrol-(2.3.4.5)-" lies: „2.3.4.5-Tetraoxy-1-amino-pentan-".

„ 439 „ 6 v. u. hinter: „33, 139)." füge ein: „Beim Durchleiten von Luft durch eine alkal. Lösung von Rhamnose entsteht das Lacton der aktiven α.β.γ-Trioxy-valeriansäure (Hudson, Chernoff, *Am. Soc.* 40, 1005)."

Zu Bd. II des Ergänzungswerkes.

Seite 84 Zeile 19 v. u. statt: „230754" lies: „230724".
„ 123 „ 11 v. u. streiche: „*(S. 277)*."
„ 131 „ 9 v. u. statt: „D_4^{15}: 0,9566" lies: „D_4^{15}: 0,8036 [1])" mit der Fußnote: „[1]) Im Original sind die Werte für D_4^{15} von n-Valeronitril und Methoxyacetonitril anscheinend miteinander vertauscht (Beilstein-Red.)".
„ 135 „ 20 v. u. statt: „MASUDA, *Bio. Z.* **55**" lies: „MASUDA, *Bio. Z.* **45**".
„ 200 „ 2 v. u. statt: „Chlormercuri-methoxy-" lies: „Methoxy-chlormercuri-".
„ 283 „ 7 v. o. hinter „β-Methyl-δ-acetyl-valeriansäure" schalte ein: „oder γ-Methyl-δ-acetyl-valeriansäure"; hinter: „*A.* **397**, 194" schalte ein: „; *A.* **395**, 85".
„ 322 „ 7 v. u. statt: „β-Acetyl-adipinsäure" lies: „α-Acetonyl-glutarsäure".
„ 336 „ 27 v. u. statt: „HNO_3" lies: „HNO_2".
„ 353 Spalte 1 Zeile 8 v. u. statt: „$C_9H_8O_2N$" lies: „$C_9H_8O_2N_2$".
„ 353 „ 2 „ 7 v. o. nach: „$C_{11}H_{12}O_2N_2$ 256" schalte ein: „$C_{11}H_{15}O_4Br_3$ 319" und „$C_{12}H_{24}$ 77".
„ 353 „ 2 „ 22 v. o. nach: „$C_{15}H_{30}O_2$ 163" schalte ein: „$C_{15}H_{16}O_4N_4$ 253".
„ 354 Zeile 7 v. u. statt: „507" lies: „509".

Zu Bd. III/IV des Ergänzungswerkes.

Seite 8, Anm. 1. Die von der Redaktion geäußerte Vermutung, die Verbindung von FRÄNKEL, CORNELIUS sei Oxazolidon-(2), ist durch eine von Prof. FRÄNKEL ausgeführte Mol.-Gew.-Bestimmung bestätigt worden.
„ 36, „ 1. Eine Nachprüfung der Angaben von BARNETT und VANINO, SCHINNER im Laboratorium des Hofmannhauses hat ergeben, daß die Verbindung von V., SCH. nicht ganz rein ist und nach dem Umkrystallisieren aus Wasser oder verd. Methanol den gleichen Schmelzpunkt wie die Verbindung von B. zeigt. Da auch der Misch-Schmelzpunkt unverändert ist, sind beide Verbindungen identisch. Beide Verbindungen zeigen keinen eigentlichen Schmelzpunkt; sie zersetzen sich je nach der Art des Erhitzens unter stürmischer Gasentwicklung und Gelbfärbung bei Temperaturen zwischen 126° und 144°. Herrn Prof. BARNETT ist die Redaktion für Übersendung eines Vergleichs-Präparats zu Dank verpflichtet.
„ 54 zwischen Zeile 20 u. 19 v. u. ist einzuschalten: „**Disemicarbazon des opt.-akt. 3-Methyl-heptandions-(2.6)** $C_{10}H_{20}O_2N_6 = CH_3\cdot C(:N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2)\cdot CH(CH_3)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot C(:N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2)\cdot CH_3$. Krystalle. F: 194° (korr.) (NOYES, DERICK, *Am. Soc.* **32**, 1062).
Disemicarbazon des inakt. 3-Methyl-heptandions-(2.6) $C_{10}H_{20}O_2N_6 = CH_3\cdot C(:N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2)\cdot CH(CH_3)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot C(:N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2)\cdot CH_3$. Krystalle (aus Wasser). Schmilzt bei 192° (korr.), erstarrt wieder und schmilzt erneut bei 225° (korr.); ein Präparat zeigte nur den Schmelzpunkt 228° (korr.) (NOYES, DERICK, *Am. Soc.* **32**, 1064)."
„ 120 Zeile 26 v. u. statt: „Kp_{17}:" lies: „Kp_{13}:"
„ 162 „ 19 v. u. statt: „2-Äthyl-butan-dicarbonsäure-(1.1)" lies: „2-Äthyl-butan-dicarbonsäure-(1.1)-diäthylester".
„ 215 „ 7 v. o. statt: „Syst. No. 2301" lies: „Syst. No. 2272".
„ 281 vor Zeile 6 v. u. schiebe ein: „***3-Oxo-2-methyl-butan-dicarbonsäure-(1.2), α-Methyl-α-acetyl-bernsteinsäure, Acetylbrenzweinsäure*** $C_7H_{10}O_5 = CH_3\cdot CO\cdot C(CH_3)(CO_2H)\cdot CH_2\cdot CO_2H$. **Dimethylester** $C_9H_{14}O_5 = CH_3\cdot CO\cdot C(CH_3)(CO_2\cdot CH_3)\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Aus der Natriumverbindung des Acetbernsteinsäurediäthylesters und Methyljodid in Methanol durch Erhitzen im Autoklaven auf 110—115° (LOCQUIN, Priv.-Mitt.). — Kp_{10}: 133—140°. — Gibt mit Isobutylmagnesiumbromid den Dimethylester der 3-Oxy-2.3.5-trimethyl-hexan-dicarbonsäure-(1.2) (S. 161) (BARBIER, LOCQUIN, *Bl.* [4] **9**, 720)".

Druck der Universitätsdruckerei H. Stürtz A. G., Würzburg.


HONI SOIT QUI MAL Y PENSE
DIEU ET MON DROIT